Digitized by Google

Digitized by Google

2
3
179
BIBLIOTECA NAZIONALE
CENTRALE • FIRENZE •

Digitized by Google

92.

TRATTATO ELEMENTARE

DI

# CHIMICA ORGANICA

del Dott. Leonardo Doveri

2. 3. 179

Digitized by Google

# TRATTATO ELEMENTARE

DI

# CHIMICA ORGANICA

DEL

Dott. Leonardo Doveri

*VOLUME UNICO*

LIVORNO
Tipografia FABBRESCHI PERGOLA e C.
1849.

Digitized by Google

Digitized by Google

# PREFAZIONE

Il Trattato elementare di Chimica Organica, che ardisco porre alla luce, non è che una breve e ordinata esposizione dei fatti più importanti scoperti fino ad oggi intorno alla natura ed alle proprietà dei corpi organici. Ho creduto che un libro di questo genere dovesse essere utile per la Toscana, dove m'è sembrato che ve ne fosse difetto. Esistono in vero in Toscana dei libri eccellenti di Chimica Organica, ma sono o troppo estesi o trattano di qualche specialità soltanto (*a*): un libro che, simile a quello che il Professor Piria ha composto sulla Chimica minerale, dia un quadro esatto e succinto della Chimica Organica senza entrare in troppi dettagli o estendersi anche sulle meno importanti proprietà dei singoli corpi, a parer mio non esiste. Ed è questo quello che m'è sembrato dover essere il più vantaggioso pei giovani che cominciano lo studio della Chimica, e per coloro che vogliono servirsi di questa Scienza come preparazione ad altri studii. Porre in mano di queste persone le opere classiche, ma troppo voluminose, di Berzelius, di Dumas e di Lieibig sarebbe lo stesso che far navigare in alto mare chi non sapesse peranco dirigere la più leggiera navicella. Lo scopo del mio libro è quello adunque d'iniziare i giovani allo studio della Chimica Organica, e di prepararli a studj più profondi su questa bella Scienza.

(*a*) Fra questi merita particolar menzione l'opera egregia di Chimica organica medica del Professor Gioacchino Taddei.

Digitized by Google

Il sistema di cui mi sono servito nell'esposizione dei fatti che compongono la Chimica organica segue in gran parte le tracce di quello di Lieibig. Ho adottato la teoria dei radicali composti, la quale, benchè non possa applicarsi a tutti i corpi organici, nè sia convalidata da un numero grande di fatti, è a mio avviso quella che meglio dimostra le relazioni, che esistono fra la composizione e le proprietà di un numero considerevole di composti organici, e che più facilita la memoria delle cose.

Io ho dunque riunito nella prima parte del mio libro tutti i corpi, che più manifestamente sembrano contenere un radicale composto, ed ho contemporaneamente trattato dei loro derivati.

La seconda parte del mio libro contiene tutti quei corpi organici che non possono essere riuniti in serie aventi per tipo de'radicali composti. È in questa parte che l'opera del Lieibig è più incompleta e disordinata, ed è quì che più mi sono discostato dal sistema di quell'autore. Ho diviso la seconda parte del mio Trattato in due grandi classi, quella dei Principj immediati organici non organizzabili, e quella dei Principj immediati organici organizzabili. Nella prima ho compreso tutti quei corpi che sono capaci di cristallizzare perfettamente, che non posseggono la minima traccia di organizzazione, e che non formano mai parte dell'organismo vegetabile o animale; nella seconda ho riposto quelli che posseggono le proprietà contrarie e che sono destinati dalla natura a comporre gli organi degli esseri viventi.

Nella suddivisione di ciascuna di queste classi ho cercato di procedere con ordine chimico, cioè a dire passando dai corpi di composizione più semplice a quelli di più complicata e ravvicinando fra loro quelli che più si somigliano per le chimiche proprietà. Perciò, ho diviso i Principj immediati non organizzabili in quattro sezioni, che sono quelle dei Carburi d'Idrogeno, degli Acidi, delle Basi e dei Corpi neutri; ed i Principj organizzabili in azotati e non azotati.

Alla storia di ciascuna sostanza in particolare ho unito quella de' suoi derivati, dimodochè nella seconda parte del mio libro sono i Principj immediati che formano i tipi de' vari composti che vi sono compresi, precisamente come nella prima i radicali composti. Ho cercato dimostrare che le essenze ossigenate devono considerarsi come dei derivati semplicissimi de' carburi d' idrogeno naturali, e che formano il passaggio fra questi composti e i principj immediati acidi.

Nella terza ed ultima parte del mio libro ho trattato de' fe-

nomeni chimici che si operano nel seno degli esseri viventi. Dopo avere studiato la natura e le proprietà de' corpi organici m' è sembrato di sommo interesse esaminare il modo di loro formazione e le trasformazioni che subiscono nell'interno dell'organismo. Trattando di questo soggetto ho mostrato che le piante traggono i loro alimenti dall' atmosfera e dell' acqua, e che dagli elementi di queste esse compongono i principj nutritivi degli animali; che gli animali non formano nessun principio immediato, ma accumulano e assimilano soltanto quelli delle piante per poi lasciarli scomporre e risolvere, collo sparire della vita, nei semplicissimi composti inorganici di cui le piante si nutrono. Ho mostrato come accade la digestione degli animali e quali processi chimici la costituiscono, come debba considerarsi la respirazione, che sia il sangue e quali sieno i suoi rapporti con quelle funzioni; ho parlato di tutti gli umori dell' organismo, delle secrezioni e degli escrementi; ho accennato il modo col quale formansi le parti solide degli animali ed ho indicato la loro composizione. Infine ho discorso della putrefazione, cioè a dire del dissolvimento delle sostanze organizzate quando le forze vitali le abbandonano, lasciandole in possesso alle forze fisiche. Mi sembra adunque di aver trattato il soggetto della Chimica Organica nelle sue parti più importanti e in modo da porgere idea chiara e completa di ciò che questa scienza si propone di trattare. Ho sempre avuto in mente che ciò che più interessa in questo studio, non consiste nella cognizione delle singole proprietà di ciascuno dei corpi in particolare, ma sivvero dei rapporti più generali e distinti che esistono fra di essi, e sono questi che più specialmente mi sono proposto di far risaltare dall'insieme del mio libro.

Digitized by Google

## AVVISO

L' Autore intende profittare delle disposizioni del Patto Internazionale stipulato in Firenze li 7 Decembre 1840. Si terranno per contraffatti gli Esemplari privi della firma dell'Autore e della loro respettiva numerazione.

*Esemplare N.* *Firma dell' Autore*

Digitized by Google

# CHIMICA ORGANICA

## GENERALITÀ

### Natura delle sostanze organiche

La Chimica Organica ha per iscopo lo studio della composizione e delle proprietà delle *Sostanze organiche.*

Intendiamo per Sostanze Organiche quelle che sono il resultato delle forze vitali e che trovansi già formate negli esseri organici, e quelle ancora che provengono dalle modificazioni che le prime subiscono sotto l' influenza di nuove forze. Le une si distinguono più particolarmente col nome di *Principj Immediati*; tali sono, per esempio, la fecola, la fibrina, gli olj ec. Le altre possiamo invece chiamarle *Sostanze Derivate*, e ce ne offrono esempio l' alcool, gli eteri, e moltissime che impareremo a conoscere e a produrre. Le sostanze organiche sono costituite essenzialmente dai quattro seguenti elementi:

Ossigeno
Idrogeno
Carbono
Azoto

Sono questi uniti in modo vario, formando ora delle combinazioni binarie, ed ora ternarie e quaternarie.

| | |
|---|---|
| Binarie | Carburi d' idrogeno<br>Ossidi di carbono<br>Azoturi di carbono |
| Ternarie | Ossi-carburi d' idrogeno<br>Carbo-azoturi d'idrogeno |
| Quaternarie | Formate di carbono, ossigeno, idrogeno e azoto. |

Scarse sono le combinazioni organiche binarie, più abbondanti le quaternarie, e numerosissime le ternarie.

Qualche volta ai quattro accennati elementi se ne aggiungono degli altri, come lo zolfo, il fosforo, il cloro.

Prima di cominciare lo studio dei corpi organici, conviene assegnar loro un limite, onde non invadere il dominio della Chimica minerale, al che potremmo essere indotti tenendoci troppo strettamente al senso della definizione che di essi abbiamo dato. Le sostanze organiche sotto la influenza di certi agenti possono convertirsi in acqua, acido-carbonico, idrogeno carbonato, ossido di carbono, ammoniaca, carbonato d'ammoniaca ec.; dovremo noi dunque considerare come corpi organici tutti questi prodotti? Alcune semplicissime considerazioni risolvono questa questione, conducendoci a stabilire esattamente

Digitized by Google

il limite che ricerchiamo. Quando la vita abbandona gli esseri organizzati, i loro elementi si allontanano, si sciolgono, e obbediscono allora alle leggi ordinarie della Fisica e della Chimica; è così che gli ultimi prodotti della decomposizione degli animali sono l'acqua, l'acido carbonico e l'ammoniaca. Questi corpi servono poi al nutrimento delle piante, tornando a ricostituire degli organi; ma appena la forza vitale s'impadronisce dei loro elementi, cambiano costituzione e trovansi interamente trasformati. Perciò, sia come elementi di composizione sia come prodotti di dissolvimento degli esseri viventi, giammai la forza vitale il governa. Inoltre questi corpi hanno più sovente un'origine indipendente dagli esseri organici. L'acqua costituisce l'immensità dei mari. L'acido carbonico emana in gran copia dai vulcani ed esiste con immensa profusione allo stato fisso sulla superficie della terra combinato ai varj ossidi metallici. L'ammoniaca scaturisce anch'essa dai vulcani, e si produce in un gran numero di reazioni chimiche senza l'intervento delle sostanze organiche. (1) Sono questi dunque i corpi che sceglieremo per limiti alle sostanze organiche, e stabiliremo che tutte le sostanze composte di carbono, idrogeno, ossigeno ed azoto sono del dominio della Chimica Organica ad eccezione dell'*Acido Carbonico*, dell'*Acqua*, dell'*Ammoniaca* e de' composti resultanti dall'unione di questi.

Gli elementi dei corpi organici essendo pochi, è facile intendere che le differenze fondamentali nelle proprietà di questi corpi non dipendono come in Chimica Minerale dalla diversità degli elementi costituenti, ma sivvero dalle proporzioni ponderali colle quali questi sono combinati. È dunque essenziale giungere alla cognizione di queste proporzioni, che è quanto dire fare l'analisi elementare delle sostanze. Però vi ha un certo numero di Sostanze Organiche che avendo la medesima composizione presentano delle proprietà molto diverse. Sono queste le *Sostanze isomeriche* della Chimica Organica.

L'analisi organica è fondata sulla proprietà che hanno i corpi organici di bruciare quando sono in contatto di sostanze che possono somministrar loro dell'ossigeno, e di fornire dei prodotti dovuti alla combinazione dei loro elementi coll'ossigeno medesimo; prodotti che possono essere raccolti e pesati convenientemente.

Lavoisier fu il primo ad avere l'idea di applicare questa proprietà delle sostanze organiche alla loro analisi, ma i processi da lui impiegati a tal uopo erano difettosi a motivo dell'imperfezione delle fisiche cognizioni dei suoi tempi. Gay-Lussac e Thenard, seguendo i principj medesimi, modificarono i metodi di Lavoisier, e immaginarono un processo d'analisi, che, sebbene imperfetto, ha nondimeno contribuito moltissimo a fare avanzare la scienza. Oggi esso non è più in uso, ed i Chimici si servono invece d'un processo rimarchevolissimo per la sua semplicità e per la sua perfezione, introdotto non da molti anni nella scienza da Liebig, uno dei più illustri chimici contemporanei.

## Analisi delle Sostanze Organiche non azotate

Le sostanze organiche non azotate si analizzano abbruciandole per mezzo dell'ossido di rame, in modo da ridurre il loro carbono in acido carbonico e il loro idrogeno in acqua.

Esaminiamo i processi che impieganisi per abbruciare le sostanze e per determinare la quantità d'acqua e d'acido carbonico prodotti.

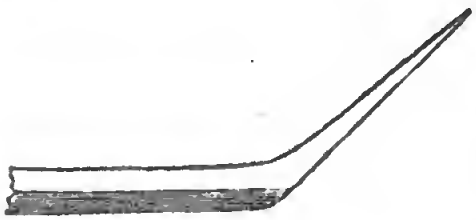
L'apparecchio di cui si fa uso per la combustione, consiste in un tubo di vetro verde, di dieci o dodici millimetri di diametro, e di circa un metro di lunghezza. Una delle sue estremità è chiusa e tirata in punta che si ripiega ordinariamente circa

(1) Spesse volte l'idrogeno e l'azoto trovandosi entrambi allo stato nascente si combinano insieme per formare l'ammoniaca; tale è p: es. il caso dello zinco e del ferro che reagendo sull'acido azotico debole decompongono l'acido e l'acqua al tempo stesso, sicchè resulta da un lato dell'azoto, dall'altro dell'idrogeno, i quali si combinano e danno origine all'ammoniaca. Kulmann è giunto a produrre dell'ammoniaca facendo passare del biossido d'azoto o qualunque altro composto d'azoto e d'ossigeno allo stato di vapore mescolato col gas idrogeno, attraverso un tubo di vetro moderatamente riscaldato e pieno di platino spongioso.

Digitized by Google

45 gradi sull'asse del tubo. (V. fig.)

1.



L'altra è aperta, e poichè deve servire a ricevere un turacciolo di sughero, i suoi spigoli devono essere smussati con una lima o fusi alla lampada da smaltatore. Il vetro dei tubi da analisi dovendo sopportare un calore molto forte, dev'essere poco fusibile: i tubi di Boemia sono affatto infusibili e perciò preferibili agli altri; quelli di Francia non possono sostenere un calor rosso prolungato, ed hanno bisogno d'essere avvolti da una sottile lamina di rame o di talco, specialmente nella porzione che dev'essere più riscaldata.

L'ossido di rame destinato alla combustione della sostanza organica dev'essere di due qualità, cioè fine e grossolano. Il primo è in polvere minutissima, il secondo è in frammenti più o meno grossi e ottiensi col trattamento della tornitura di rame coll'acido nitrico ad un calore molto elevato.

Se la sostanza che si vuole analizzare è solida, si polverizza minutamente, si pesa e si mescola intimamente con una certa quantità d'ossido di rame fine, che deve essere stato poco prima calcinato ad un forte calore e raffreddato sotto una campana di cristallo, per impedire l'assorbimento della umidità atmosferica. S'introduce nella parte posteriore del tubo un miscuglio d'ossido di rame fine e grossolano, in modo che formi uno strato di cinque o sei pollici. Al di sopra di questo si situa il miscuglio della sostanza organica coll'ossido di rame fine, avendo cura d'introdurlo a poco per volta senza perderne la minima traccia e di mescolarlo ad un po' d'ossido grossolano, affinchè fra le sue particelle vi sia una certa disgregazione capace di dar libero passaggio ai gas che si svilupperanno nella combustione. Si termina di empire il tubo con un miscuglio de'due ossidi in cui predomini la qualità fine, e questo pure dev'essere stato calcinato di fresco.

Alcuni chimici non fanno uso che del solo ossido di rame fine, ma hanno cura dopo aver riempito il tubo di scuoterlo alquanto, onde formarvi degl'interstizii pel passaggio dei gas. Se la sostanza da analizzare è liquida, si racchiude in piccole bolle di vetro della forma che indica la figura e provviste di un collo della lunghezza di circa un pollice. Queste bolle si soffiano con molta facilità.

Dopo averle pesate, si scaldano e se ne immerge la punta nel liquido che si vuole analizzare; esse se ne riempiono in parte col raffreddamento. Si asciuga al di fuori la punta, si fonde alla lampada e si pesa nuovamente la bolla, e così ottiensi il peso del liquido introdotto.

2

Pei liquidi molto volatili bastano due bolle della capacità di due decigrammi. I liquidi meno volatili devono essere divisi in tre bolle.

Queste bolle devono essere disposte una sopra l'altra e divise da degli strati d'ossido di rame. S'introducono nel tubo di combustione colla punta in basso e dopo averla rotta colle dita.

Quando si analizzano dei liquidi organici non volatili, come per esempio degli olj grassi, si pesano in un piccolo tubo di vetro chiuso in basso, che s'introduce nel tubo di combustione avendo cura d'inclinare l'apparecchio per colare il liquido sull'ossido di rame. Questi liquidi possono anche essere analizzati spalmandone una lamina metallica diligentemente pesata e introdotta nel tubo di combustione.

Appena riempito, il tubo di combustione dev'essere unito agli apparecchi destinati all'assorbimento dell'acqua e dell'acido carbonico.

L'apparecchio per l'assorbimento dell'acqua consiste in un tubo foggiato ad U contenente due sostanze avidissime della umidità, cioè del cloruro di calcio in frammenti, e della pomice impregnata d'acido solforico concentrato. Queste due sostanze sono situate ciascuna in un braccio dell'apparecchio e separate per mezzo di qualche frammento di vetro o di una spirale di filo metallico (vedi fig. 3). Il braccio che dev'esser posto in comunicazione

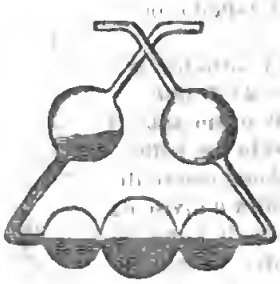
diretta col tubo di combustione è quello pieno de' frammenti di cloruro di calcio. Su di essi giova porre un piccolo recipiente di vetro destinato a raccogliere l'acqua che si condensa, onde preservare il cloruro di calcio da una troppo pronta deliquescenza.

3

L'apparecchio per l'assorbimento dell'acido carbonico è conosciuto col nome di *Apparecchio a bolle o tubo di Liebig.*

È formato da cinque bolle, disposte come indica la figura: s'introduce nel suo interno una soluzione di potassa caustica a circa 40° o 45° dell' areometro di Beaumè, e in quantità tale, che i gas spinti nelle bolle orizzontali sieno costretti a traversare il liquido per passare dalla prima nella seconda e quindi nella terza, e sortendo da questa a sollevare una certa colonna di liquido prima di giungere nella ultima bolla. È chiaro che l'acido carbonico costretto in tal modo a percorrere un sentiero così sinuoso attraverso una sostanza di cui è avidissimo, vi si discioglie completamente; e l'aumento di peso dell' apparecchio indicherà la sua quantità.

4



L'apparecchio di Liebig ha inoltre il pregio grandissimo di servire di guida all'operatore nell' andamento dell' analisi, e ciò pei moti di ascensione e di abbassamento cui va soggetta la soluzione alcalina, i quali stanno ad indicare lo sviluppo dei gas e il grado di loro pressione.

Il tubo di Liebig dev' essere unito a quello del cloruro per mezzo di un tubo di gomma elastica. Al tubo di Liebig si aggiunge nello stesso modo un altro tubo foggiato ad U come quello a cloruro e ripieno di pomice sminuzzata e impregnata d'una soluzione di potassa caustica. Quest'ultimo apparecchio serve a ritenere l' acido carbonico e l' acqua che possono sfuggire al tubo precedente, e l'aumento del suo peso aggiunto a quello del tubo di Liebig dà esattamente la quantità di acido carbonico somministrata dall'analisi. Però accade di rado che subisca un aumento di peso, per cui è ordinariamente trascurato.

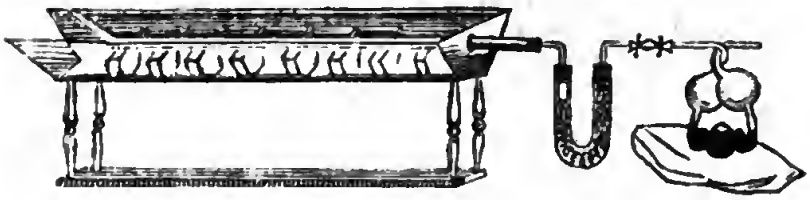
Il fornello che serve al riscaldamento del tubo di combustione è di forma allungata, e le sue pareti sono di lamina di

5

ferro. È aperto posteriormente, chiuso anteriormente da una lamina di ferro munita di un foro per lasciar passare l' estremità aperta del tubo. Una graticola, formata di una lamina di ferro aperta di tratto in tratto da dei fori rettangolari e munita di 8 o 10 pezzi verticali di grossa lamina leggermente incurvati, serve a sostenere il tubo di combustione ad un'altezza di quattro centimetri al di sopra della superficie su cui posano i carboni. Per facilitare il gioco dell'apparecchio di analisi organica, bisogna aver l'avvertenza di dare una certa inclinazione a tutti i tubi.

Ecco come si procede per operare la combustione (fig. 6). Si comincia a riscaldare la parte anteriore del tubo, quella cioè più prossima alla sua apertura, e ciò appoggiando lateralmente ad esso dei grossi cannelli di carbone bene acceso. Per mezzo di un diaframma metallico *a* mobile s'impedisce l'irraggiamento del calore sulla parte non riscaldata del tubo. Si avanza a poco a poco il carbone insieme al diaframma, e si ha cura di arroventare fortemente la parte del tubo avvolta dalla lamina metallica e di scaldare assai più moderatamente la parte nuda. Il passaggio dell'acido carbonico nel tubo di Liebig deve servire di guida in questo riscaldamento, e quando la sua produzione è troppo abbondante, bisogna aver cura di diminuirla togliendo qualche carbone.

6



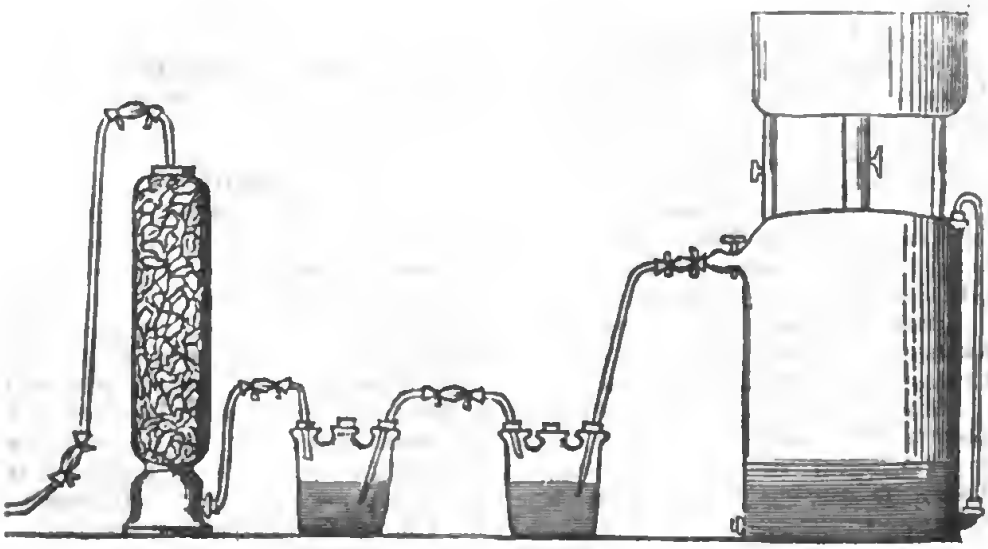
*a*

Onde impedire che i prodotti gassosi della combustione della sostanza organica vadano a condensarsi nella parte affilata del tubo, conviene che questa sia costantemente riscaldata da dei carboni bene accesi.

Appena cessa la combustione, lo sviluppo dell' acido carbonico cessa immediatamente, e la potassa del tubo di Liebig prende un rapido movimento d'ascensione verso la bolla ch' era fin' allora rimasta vuota. Questo è l' indizio del termine dell'analisi. Allora si ritirano i carboni accesi dall'estremità chiusa del tubo, onde si raffreddi; quindi se ne rompe la punta e s' incomincia tosto ad aspirare dolcemente all'estremità opposta dell' apparecchio, onde sbarazzare, per mezzo di una corrente d'aria, il tubo di combustione dai vapori acquosi e dall'acido carbonico che possono esservi rimasti; e per disseccare l' aria che s' introduce nel tubo si applica sulla sua punta un tubo pieno di cloruro di calcio.

Se la sostanza da analizzare è di difficile combustione, si cerca di renderla completa terminando l'operazione col far passare una corrente di gas ossigeno attraverso al tubo. A quest' effetto si può impiegare del clorato di potassa fuso e

7



polverizzato, disposto avanti l'esperienza nella parte posteriore del tubo, ovvero si può far uso di un gasometro pieno di ossigeno. In quest'ultimo caso bisogna disseccare il gas facendolo gorgogliare in una soluzione concentrata di potassa e quindi nell'acido solforico.

Appena la combustione ha cessato, si tronca la punta del tubo da analisi, e si unisce per mezzo di un tubo di gomma elastica, che vi si lega convenientemente, all'apparecchio a dissecazione annesso al gasometro. Allora si aprono i robinetti di questo e si lascia libero passaggio al gas, di cui si regola adequatamente la corrente. (Vedi Fig. 7).

Quando si fa uso del clorato di potassa è indispensabile aggiungere all'apparecchio un terzo tubo, come quello qui sotto rappresentato, ripieno di frammenti di potassa caustica.

Esso dev'essere unito al tubo di Liebig e serve ad arrestare l'umidità che la corrente del gas ossigeno, non facile a regolarsi e spesso troppo forte, può trasportare con sè.

8

Vi sono però dei corpi molto ricchi in carbone come per esempio il carbon fossile, l'uimina, l'indaco, le sostanze grasse, i quali ricusano di bruciare completamente anche usando le avvertenze descritte.

Secondo Liebig questi corpi bruciano completamente nel cromato di piombo fuso. Allora si sostituisce questa sostanza all'ossido di rame e se ne prende un volume più grande; perciò il tubo di combustione dev' essere in questo caso assai più lungo. È inoltre necessario amministrare un forte calore verso la fine dell'operazione; in tal modo si sviluppa dell'ossigeno che brucia ogni residuo di carbone.

Terminata la combustione, si pesano separatamente gli apparecchi, e il loro aumento indica il peso dei prodotti.

Dal peso dell'acqua ottenuta, se ne deduce facilmente quello dell'idrogeno della sostanza. Infatti, conoscendo la composizione dell'acqua, una semplice proporzione risolve il problema.

Un esempio schiarirà meglio le idee.

Supponiamo di avere analizzato grammi 0,2154 di zucchero di canna cristallizzato e di avere ottenuto gr. 1,234 d'acqua.

Poichè in 100 parti d'acqua v'ha 11,1 parti d'idrogeno; la proporzione seguente indicherà quanto idrogeno esiste nella quantità d'acqua somministrata dall'analisi.

$$100 : 11,1 :: 1,234 : x$$
$$x = 0,1369$$

Dunque gr. 0,1369 indica la quantità di idrogeno contenuta nella quantità di zucchero sottoposta all'analisi.

Se poi si vorrà sapere quanto idrogeno è contenuto in una parte di zucchero, dovremo stabilire la proporzione

$$0,2154 : 0,1369 :: 1 : x$$
$$x = 0,0635$$

Dunque in una parte di zucchero vi sono 63 millesimi d' idrogeno, ossia un poco più dei sei per cento.

Con un ragionamento simile, dalla quantità d'acido carbonico ottenuto nell' analisi si deduce la quantità di carbono contenuto in una parte di zucchero.

Supponiamo infatti che l' analisi abbia somministrato gr. 0,336 d' acido carbonico.

Poichè in 100 parti d'acido carbonico ve ne ha 27,27 di carbono, stabiliremo questa proporzione

$$100 : 27,27 : 0,336 : x$$
$$x = 0,0916$$

Questo numero esprime la quantità di carbono contenuta nello zucchero analizzato. Ma

$$0,2154 : 0,0916 :: 1 : x$$
$$\text{e } x = 0,425.$$

Dunque in una parte di zucchero v'ha 0,425 di carbono

Avendo così determinato la quantità di idrogeno e di carbono contenuti in una parte di zucchero, avremo per differenza la quantità d'ossigeno che v' è contenuta in combinazione con questi elementi. Ma ai numeri frazionari che ci esprimono la loro quantità aggiungendo 0,5145 otteniamo l'unità, dunque questo numero ci e-

sprime in che rapporto l'ossigeno è contenuto nello zucchero.

| | |
|---|---|
| Carbono | =0,4250 |
| Idrogeno | =0,0635 |
| Ossigeno | =0,5115 |
| Zucchero | =1,0000 |

Questa è realmente la composizione dello zucchero di canna cristallizzato.

## Analisi delle Sostanze organiche azotate

Le sostanze organiche azotate si riconoscono facilmente alla proprietà che hanno di sviluppare dei vapori ammoniacali, quando si fanno bollire in una soluzione di un alcali caustico, come per esempio la potassa, o quando si calcinano con un alcali caustico idrato.

L'analisi elementare delle sostanze organiche azotate richiede due operazioni distinte; una per la determinazione del carbono e dell'idrogeno, l'altra per quella dell'azoto.

La prima non differisce da quella descritta per l'analisi de' corpi non azotati, che nell'aggiunta di una colonna di tornitura di rame metallico di circa 10 centimetri di lunghezza, verso la estremità aperta del tubo di combustione.

Per ottenere il rame perfettamente esente di sostanze organiche, molto diviso, e nel tempo stesso suscettibile d'essere facilmente traversato dal gas, bisogna arrostire dei ritagli di rame e ridurre quindi in una corrente d'idrogeno lo strato d'ossido formatosi alla superficie.

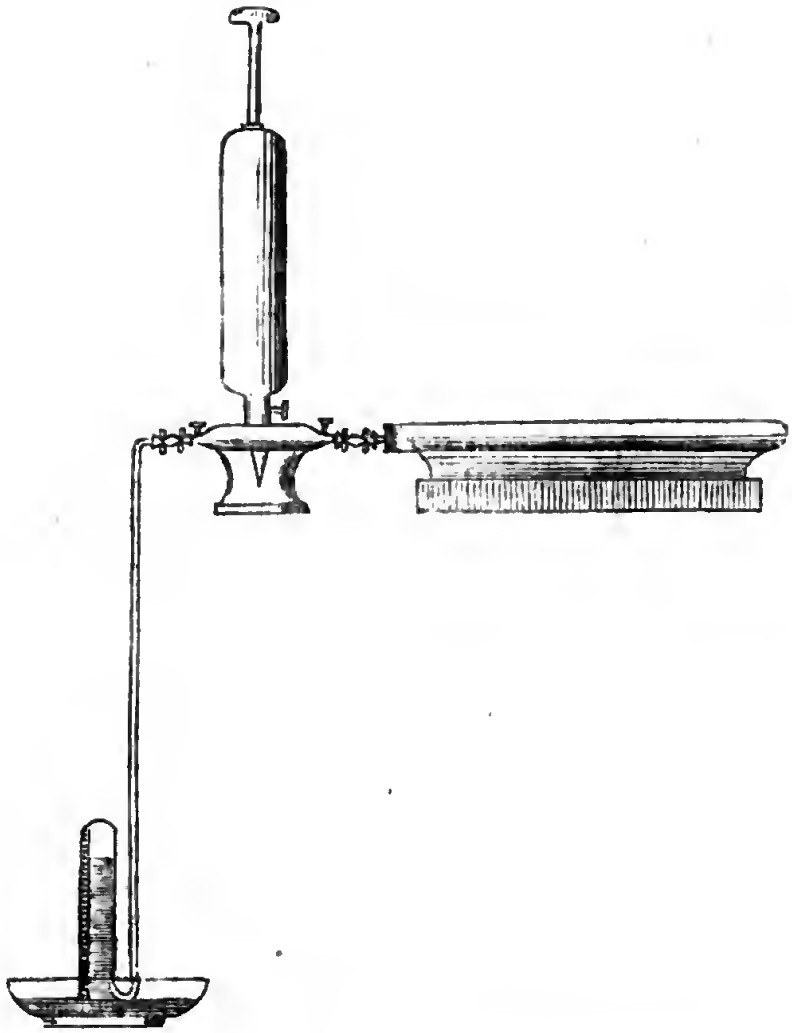
Lo scopo di questo strato di rame metallico è di decomporre il biossido d'azoto che si forma nella combustione delle sostanze azotate in mezzo all'ossido di rame. In tal modo l'azoto è reso libero e traversa i varj tubi dell'analisi senza alterare minimamente i resultati dell'operazione.

La determinazione dell'azoto si ottiene operando la combustione della sostanza come nel caso precedente, ma il tubo che deve a ciò servire dev'essere arrotondato alla sua estremità chiusa, e questa deve contenere da dieci a venti grammi di carbonato di piombo puro e secco. Si unisce questo tubo per mezzo di un tubo di gomma elastica ad una piccola pompa di ottone comunicante con un tubo di vetro della lunghezza di 30 pollici, la cui estremità inferiore è immersa in un bagno di mercurio. La pompa è fornita di tre robinetti, ma uno solo serve all'esperienza, gli altri restano costantemente aperti. Il robinetto che è messo in opera serve a porre in comunicazione il corpo della pompa col resto dell'apparecchio; si apre sul principio dell'operazione e si fa il vuoto. Il mercurio allora ascende nel lungo tubo di vetro, e quando è giunto quasi all'altezza barometrica, si chiude il robinetto e si lascia l'apparecchio in riposo. Se questo è ben montato e se le giunture non sfiatano, il mercurio resta nel tubo allo stesso livello a cui è giunto, e allora si può cominciare l'operazione riscaldando il carbonato di piombo situato nel fondo del tubo. L'acido carbonico che si sviluppa scaccia ogni traccia d'aria rimasta nel tubo. (V. fig. 9)

Allora si procede alla combustione nel modo ordinario.

I gas che si sviluppano devono essere ricevuti in una campana graduata posta sul bagno a mercurio e contenente 30 o 40 centimetri cubici d'una soluzione di potassa caustica a 45° dell'areometro di Beaumé. Terminata la combustione, si decompone la porzione rimanente di carbonato di piombo onde scacciare con una nuova corrente d'acido carbonico la più piccola traccia de'prodotti gassosi della combustione. Di questi prodotti l'acido carbonico è intieramente assorbito dalla potassa, mentre l'azoto si raccoglie alla sommità della campana. Prima di determinarne il volume bisogna agitarlo lungamente sulla potassa, affinchè tutto l'acido carbonico sia assorbito e il suo volume resti costante. Allora si travasa in una provetta graduata piena d'acqua, in modo da rimpiazzare il mercurio e la potassa con questo liquido, e se ne misura il volume; poi tenendo conto della tensione del vapore acquoso, della temperatura del liquido e della pressione atmosferica se ne calcola il peso. Si tien conto della forza elastica del vapore acquoso, perchè comprimendo il gas ne altera il volume reale; della temperatura del liquido e della pressione barometrica per ri-

9



durre il volume del gas alla temperatura di 0° ed alla pressione di 0,760, condizioni sotto le quali conosciamo già il peso di un litro d' azoto. Allora con un semplice rapporto si ottiene il peso del gas raccolto.

Supponiamo d' avere analizzato della *Morfina* e di avere ottenuto un volume di gas azoto eguale a Ct. cb. 25,46 alla temperatura di +8°C e sotto la pressione di 0,$^{m}$759. Cominceremo a prendere in considerazione la temperatura osservata, onde conoscere la forza elastica che nell'esperienza faceva in parte equilibrio alla pressione barometrica. Le tavole esprimenti il valore della tensione del vapore acquoso alle varie temperature termometriche indicano che alla temp. di +8°C la forza elastica del vapore acquoso fa equilibrio a 8$^{mm}$,4 di mercurio. In conseguenza avremo la vera espressione dell' azione della pressione barometrica nell'esperimento, sottraendo da essa il valore indicato dalle tavole. Ma

$$0^{m},759 - 0^{m},0084 = 0^{m},7506,$$

dunque questo è il valore che ricerchiamo.

Per ridurre il volume trovato d' azoto alla pressione barometrica normale di $0^m,760$, lo moltiplicheremo per la pressione barometrica trovata e divideremo per la pressione barometrica normale. Ma

$$\frac{0,7506 \times 25,46}{0,760} = 25,14$$

Dunque il volume del gas azoto trovato nell'esperimento, ridotto alla pressione di $0,^m 760$ è eguale a Ct. cb. 25,14.

Per ridurlo alla temp. di 0° si moltiplica la temp. osservata nell' esperimento pel coeficiente di dilatazione del gas 0,00375. Si avrà in tal modo la dilatazione del gas alla temp. osservata di +8, e con una semplice sottrazione lo ridurremo a 0°.

$$0,00375 \times 8 = 0,03000$$
$$1 : 0,03 :: 25,14 : x$$
$$x = 0,75$$
$$\text{ct. cb. } 25,14 - 0,75 = 24,39$$

Dunque il volume del gas ottenuto, ridotto alla temperatura di 0° e alla pressione di $0^m,760$ è di $14^{cc},39$.

Ora nulla di più facile che trovarne il peso e il suo rapporto colla sostanza che l'ha somministrato

Sappiamo che un litro di gas azoto (1000 ct. cb.) pesa 1gr,267; perciò

$$1000 : 1,267 :: 24,39 : x$$
$$x = 0,03090$$

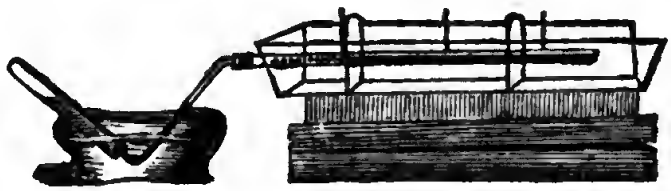
Supponiamo di avere adoprato un peso di Morfina eguale gr. 0,619. Sapremo in qual rapporto l' azoto è contenuto in questa sostanza risolvendo la seguente proporzione.

$$0,619 : 0,0309 :: 1 : x$$
$$x = 0,049$$

Dunque una parte di Morfina contiene 0,049 di azoto, o in altri termini il 5 per cento.

Oggidì per la determinazione dell'azoto si fa uso di un apparecchio assai più semplice. Il metodo d' analisi è lo stesso, ma solo non si adopra la pompa aspirante e si trascura di fare il vuoto nell'apparecchio. Si ha cura d'introdurre nel fondo del tubo a combustione una quantità più grande di carbonato di piombo; e, dopo averlo riempito nel modo ordinario, vi si adatta un semplice tubo per lo sviluppo de'gas, e se ne immerge l'estremità nel bagno a mercurio (V. fig. 10). Si comincia l' operazione scaldando il carbonato di piombo e lasciando sviluppare in gran copia l'acido carbonico che si produce, onde trascini seco tutta l' aria dell' apparecchio. Se ne sviluppano le ultime porzioni in una provetta piena di una soluzione concentrata di potassa, per cui se nell' apparecchio v' ha ancora qualche traccia d' aria questa si raccoglie nella sommità della provetta, mentre nel caso contrario tutto il gas è assorbito, e la combustione può essere cominciata. È chiaro che in quest'operazione lo sviluppo dell'acido carbonico rimpiazza perfettamente l'ufficio della pompa aspirante.

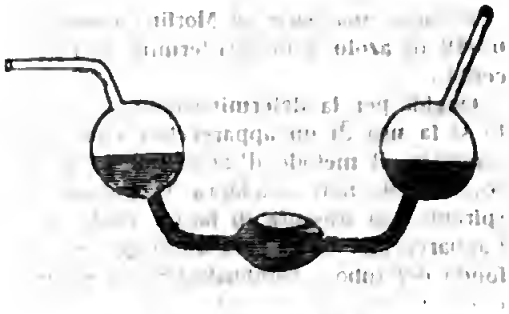
10



L' azoto di una sostanza organica può anche determinarsi ricercandone direttamente il peso. Questo metodo d'analisi è dovuto a Will e Warrentrapp. Esso è fondato sui principj seguenti. Quando si scalda una sostanza organica con dell'idrato di potassa e in generale cogli alcali idrati, il loro idrogeno s'impadronisce di tutto l'azoto della sostanza e forma dell'ammoniaca. L'esperienza diretta ha provato, che ad eccezione delle sostanze che contengono l'azoto allo stato d'acido nitrico, ogni sostanza azotata (i composti del cianogeno compresi) prova sotto l' influenza

d'un eccesso d'idrato alcalino e d'un'alta temperatura, una decomposizione tale che l'azoto è completamente espulso allo stato d'ammoniaca.

11



L'apparecchio impiegato per l'esecuzione di questo processo è semplicissimo; consiste in un tubo di vetro verde della lunghezza di 45 a 50 centimetri e di un diametro di circa 75 millimetri. L'estremità chiusa del tubo è affiata alla lampada e ricurva; l'orifizio comunica con un tubo a bolle contenente dell'acido idroclorico, e della forma indicata dalla figura 11.

Per decomporre la sostanza azotata s'impiega un miscuglio d'idrato di soda e di calce viva in proporzioni tali che non possa fondersi al color rosso. Una parte d'idrato di soda e di calce viva soddisfano a queste condizioni. Dopo aver pesato la sostanza da analizzare, convenientemente polverizzata e seccata, si riempie la metà del tubo di combustione col miscuglio alcalino, quindi vi s'introduce la sostanza organica mescolata cogli alcali stessi e si termina di riempire il tubo col miscuglio sodico-calcareo.

Appena unito all'apparecchio a bolle, si procede al suo riscaldamento, come se si trattasse d'un'analisi organica. L'ammoniaca si sviluppa a poco a poco ed è assorbita dall'acido idroclorico; gli altri prodotti come l'idrogeno e i gas carburati traversano il liquido senza essere assorbiti, e indicano in tal modo l'andamento dell'operazione.

Quando il tubo è stato gradatamente scaldato fino al rosso e lo sviluppo dei gas è cessato, lo che accade quando il miscuglio è divenuto completamente bianco, si rompe la punta del tubo e si aspira una quantità d'aria sufficiente per scacciare tutta l'ammoniaca. Bisogna aspirare per mezzo di un tubo contenente dei frammenti di potassa, per ritenere i vapori acidi che la corrente del gas può trascinare.

Finita la combustione si vuota il liquido del tubo a bolle in una cassula di porcellana, vi si aggiunge un'eccesso di soluzione di cloruro di platino ($Pt\,Cl^2$) e si evapora a secchezza. Si ottiene così un doppio cloruro di platino e d'ammonio (cloruro platino ammonico) che ritiene un eccesso di cloruro di platino. Un miscuglio d'alcool e d'etere discioglie soltanto quest'ultimo, onde con ripetute lavature per mezzo di questo solvente il doppio cloruro rimane perfettamente puro. Si raccoglie su di un filtro, si secca a 100° e si pesa. Dal suo peso si calcola quello dell'azoto, 177 parti di questo gas rappresentandone 2788 di cloruro platino-ammonico.

## Ricerca dell'Equivalente dei Corpi organici

I metodi col quali si giunge alla cognizione dell'equivalente dei corpi organici, differiscono a seconda della natura dei corpi medesimi. Sotto questo rapporto le sostanze organiche possono dividersi in quattro classi, cioè:

1.° *Acidi.*
2.° *Basi.*
3.° *Corpi volatili.*
4.° *Corpi neutri.*

1.° **DEGLI ACIDI**. In generale gli acidi organici contengono dell'acqua, sia di cristallizzazione, sia chimicamente combinata: è chiaro che non potrà determinarsi il loro equivalente se non quando l'avranno perduta. Un riscaldamento di 100° a 120° è sufficiente a scacciare l'acqua di cristallizzazione, ma quella che è combinata resiste ai comuni mezzi di disseccazione, e per eliminarla bisogna ricorrere a dei processi chimici fondati sulla proprietà che hanno certe basi di combinarsi agli acidi organici, scacciando com-

Digitized by Google

pletamente l' acqua che tenevano combinata e formando dei sali perfettamente anidri.

Gli ossidi di piombo e d'argento sono precisamente in questo caso, perciò sono stati scelti di preferenza nell'esatta ricerca della composizione degli acidi secchi.

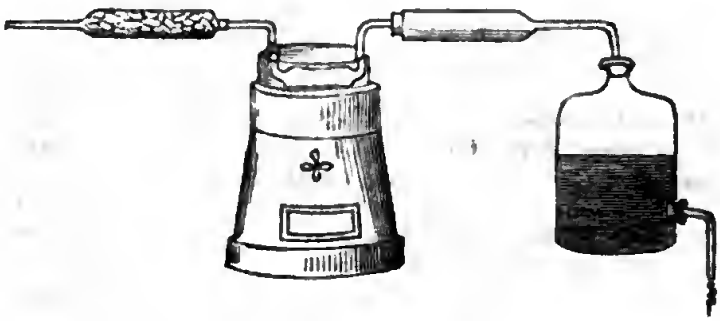
Quando si vuol combinare un'acido organico all' ossido di piombo coll' intento di ottenere un sale anidro, se ne forma prima un sale di soda o di potassa perfettamente neutro, si scioglie nell' acqua pura e si decompone con una soluzione tepida di nitrato di piombo cristallizzato. Accade tosto la precipitazione del sale organico a base di piombo che dev' essere raccolto e lavato completamente. In generale il sale ottenuto in questo modo è idrato, ma alla temperatura di 100° o di 120° abbandona interamente l'acqua. Però se il sale organico resiste alla temperatura dell'ebullizione può ottenersi tosto un precipitato anidro decomponendolo col nitrato di piombo mentre è in piena ebullizione.

Per disseccare il sale organico di piombo si possono seguire diversi metodi; talvolta basta porlo sotto la macchina pneumatica presso un vaso pieno d'acido solforico, talora s'introduce in un tubo di vetro immerso in un bagno di rena scaldato a 120° che si situa pure nel vuoto, ed infine si supplisce sovente all'effetto del vuoto con quello di una corrente d' aria secca e calda da cui si fa traversare. In questo caso s' introduce la sostanza in un tubo di vetro della forma che indica la figura n. 12. S' immerge

12

in un bagno maria di acqua o di olio, secondo che si vuole scaldare fino a 100° o al di sopra. Si unisce uno dei suoi bracci ad un tubo pieno di cloruro di calcio, l' altro si mette in comunicazione con un apparecchio aspiratore, il quale nell'agire determina una corrente d' aria che traversando il cloruro di calcio giunge perfettamente secca sulla sostanza che si vuol disseccare (V. fig. 13).

13



Quando il sale di piombo è secco, se ne pesa rapidamente uno o due grammi in una piccola capsula di porcellana, quindi si espone nella medesima al calore d'una lampada a spirito di vino.

Il sale organico non tarda ad infiammarsi e la sua combustione continua senza bisogno di riscaldamento. Il residuo consiste in ossido di piombo e piombo metallico; si pesa e vi si versa sopra dell'acido acetico puro che scioglie l'ossido di piombo; si lava per decantazione e si dissecca il piombo rimasto. Calcolando la quantità d' ossido che rappresenta ed aggiungendola a quella che l'acido acetico ha disciolto si ottiene il peso esatto dell' ossido di piombo, e colla perdita provata dal sale, quello dell'acido organico.

Quando si vuol combinare un acido organico all' ossido d' argento si segue lo stesso processo che per la formazione dei sali a base d' ossido di piombo, cioè si decompone il sale organico a base di soda o di potassa con una soluzione neutra di nitrato di argento. Quando il sale

organico a base d'ossido d'argento è solubile, si fa agire direttamente l'acido organico sull'ossido d'argento. I sali organici d'argento si disseccano ordinariamente nel vuoto della macchina pneumatica su dell'acido solforico, e si analizzano facilmente colla semplice combustione. Si ha per residuo dell'argento metallico, e dal suo peso se ne deduce quello dell'ossido. Il peso dell'acido organico si ha per differenza.

I due metodi descritti possono essere usati indifferentemente, ovvero possono essere praticati contemporaneamente perchè l'uno comprovi i resultati dell'altro.

Nel primo si conosce il rapporto in cui l'acido e l'ossido di piombo sono combinati, nel secondo, il rapporto fra l'acido e l'ossido d'argento. In ambedue i casi con una semplice proporzione si deduce la quantità d'acido che corrisponde ad un equivalente di ciascuno di questi ossidi. Questa quantità rappresenta l'equivalente dell'acido organico.

In schiarimento di ciò porteremo un esempio.

Per trovare l'equivalente dell'acido acetico, Berzelius s'è servito dell'acetato neutro di piombo, perchè questo sale perde tutta la sua acqua nel vuoto e all'ordinaria temperatura.

Colla combustione di questo sale ha trovato che è composto di

31,48 d'acido acetico.
68,52 d'ossido di piombo
100,00

Ora siccome l'equivalente dello ossido di piombo è rappresentato da 1394,5, avremo quello dello acido acetico colla seguente proporzione:

$$31,48 : 68,52 :: x : 1394,5$$

in cui $x$ rappresenta l'equivalente dello acido acetico. Da questa proporzione si ricava

$$x = \frac{31,48 \times 1394,5}{68,52} = 640,6$$

Dunque 640,6 esprime l'equivalente dell'acido acetico.

Se si fosse trattato d'un sale di argento, l'equivalente dell'ossido d'argento ci avrebbe dato nello stesso modo quello dell'acido organico.

2.° **Delle Basi.** L'equivalente d'una base organica si deduce da una delle sue combinazioni con un acido. A quest'effetto si adoprano diversi metodi. Il più semplice consiste nel pesare una certa quantità della base precedentemente disseccata a 120°, sciogliere nell'alcool, allungare con acqua la soluzione, far bollire il miscuglio per iscacciare l'alcool, e infine saturare esattamente la base con acido solforico. Decomponendo questo sale neutro con del cloruro di bario si ottiene del solfato di barite da cui si deduce il peso dell'acido solforico necessario a saturare il peso dato di base anidra.

È anche molto semplice ed ingegnoso il processo immaginato da Liebig, ed è anzi il più comunemente adoprato. Consiste nel combinare la base secca all'acido cloridrico secco e determinare l'aumento di peso che acquista. L'apparecchio si compone d'un pallone che fornisce l'acido cloridrico, d'un lungo tubo pieno di cloruro di calcio fuso in cui l'acido si dissecca d'una bolla di vetro contenente la base seccata e pesata, e infine d'un piccolo tubo contenente del cloruro di calcio.

Si fa sviluppare l'acido cloridrico durante un'ora, e intanto si scalda la bolla a 100° e si scuote sovente perchè la sostanza presenti sempre nuova superficie. Tolta la sorgente dell'acido cloridrico si spazza l'apparecchio da ogni traccia di questo gas, facendolo traversare da una corrente d'aria secca per mezzo d'un aspiratore. Allora si scioglie la bolla e si pesa; l'aumento indica la quantità d'acido idroclorico assorbito: conoscendo l'equivalente di quest'acido si determina facilmente quello della base.

Così p. es. se grammi 0,600 di Morfina hanno assorbito gr. 0,076 d'acido cloridrico, basterà risolvere la proporzione seguente per trovare l'equivalente della morfina.

$$0,600 : 0,076 :: x : 455,14$$

$x$ esprime l'equivalente della morfina e 455,14 quello dell'acido cloridrico.

Risolvendo, abbiamo $x = 3593$.

3.° **Dei Corpi volatili.** L'equi-

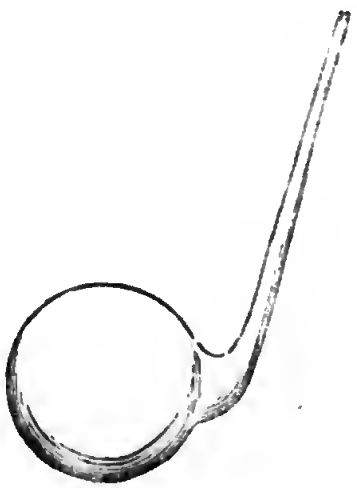
valente di questi corpi si trova determinando la densità del loro vapore.

Il processo più semplice e più esatto per questa determinazione è dovuto a Dumas. Consiste nello scaldare un pallone a collo affilato contenente un eccesso della sostanza, in un bagno la cui temperatura superi di 20° o 40° il punto d'ebullizione della medesima. Quando l'eccesso di questa è scacciato dal recipiente per mezzo dell'ebullizione, se ne chiude la punta col cannello. Si ottiene così un pallone pieno di solo vapore ad una temperatura cognita e sotto la pressione dell'atmosfera nel momento in cui s'è chiuso. Determinando il volume del pallone e il peso del vapore che racchiude, si hanno tutti gli elementi necessarj per calcolare la densità di questo.

Ecco il modo col quale si eseguisce questa operazione.

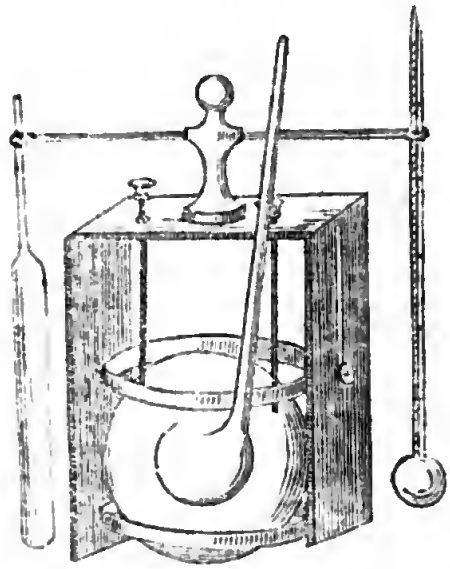
Si sceglie un pallone di vetro ordinario la cui capacità può variare da 250 a 500

14



centimetri cubici, si lava esattamente con acqua distillata e quindi si dissecca scaldandolo e insufflandovi dell' aria con un soffietto. Quando il pallone è ben pulito e secco, se ne rammollisce il collo presso la pancia per mezzo della lampada da smaltatore, e quindi si tira in un lungo tubo capillare che s'incurva bruscamente in modo che faccia quasi angolo retto colla primitiva direzione del collo (V. fig. 14). Si rompe il tubo capillare verso la sua cima onde presenti un orifizio. Allora si pesa colla massima esattezza, e si prende nota della temperatura dell'aria circondante e della pres-

15



sione barometrica. Si scalda poscia il pallone, e se ne immerge il collo affilato nella sostanza di cui si vuole determinare la densità allo stato di vapore; e se è solida dev'esser fusa. A misura che il pallone si raffredda il liquido ascende nel tubo capillare e si spande nell'interno del pallone. Ordinariamente se ne introducono cinque o sei grammi. Quando la sostanza è molto volatile, per impedire che i suoi vapori colla loro pressione arrestino l'ulteriore ascensione del liquido si ha cura di raffreddare artificialmente il pallone spruzzandovi sopra dell' etere solforico. Se invece la sostanza si solidifica facilmente, bisogna scaldare il collo del pallone per impedire che vi si condensi. Quando il pallone contiene la sostanza, si dispone fra due cerchi di un piccolo apparecchio di ottone, che ha per iscopo di tenerlo fisso (V. fig. 15), e s'immerge nel bagno in cui l'esperienza deve terminarsi. S'impiega l'acqua, se la sostanza bolle al di sotto di 80°; l'olio, se bolle al di sotto di 200°; e infine la lega fusibile di Darcet se il suo punto di ebullizione è più alto. Un termometro immerso nel bagno ne indica la temperatura. Appena la sostanza è giunta al suo punto d'ebullizione, si veggono fuggire dal collo del pallone dei getti considerevoli di vapore i quali si fanno continui per un certo

tempo, ma spariscono quando non rimane più alcuna traccia di liquido nel pallone, cioè quando questo è ripieno di solo vapore. Si cerca di mantenere il bagno per un certo tempo ad un punto fisso di temperatura onde esser sicuri che la temperatura del bagno e quella del vapore sieno identiche. Allora si chiude il collo del pallone per mezzo del cannello, e si nota la temperatura indicata dal termometro e la pressione atmosferica. Si toglie il pallone dal bagno, si fa sgocciolare e si asciuga colla maggior cura possibile, quindi si pesa nuovamente determinando lo aumento o la perdita di peso che ha subito. Si nota la differenza dei pesi.

Per determinare la capacità del pallone se ne immerge il collo affilato nel mercurio e se ne rompe la punta al disotto di questo liquido. Allora il mercurio si precipita nel pallone e lo riempie intieramente, e per conoscerne il volume si versa in una provetta di cristallo divisa in centimetri cubici.

Da questi diversi dati è facile giungere alla cognizione del peso e del volume del vapore, da cui se ne deduce la densità. Il peso del vapore si compone dell' eccesso del peso del pallone pieno di vapore sul peso del pallone pieno di aria, più il peso dell'aria che lo riempiva nella prima pesata, e che dev'essere calcolato. Conoscendo il volume del pallone, la temperatura dell'aria nel momento della pesata e la sua pressione, si riduce questo volume a 0° di temperatura, ed alla pressione di 0,760, e questo volume così corretto è convertito in peso per mezzo del peso conosciuto del litro d'aria in queste circostanze. Questo peso aggiunto all' eccesso osservato, dà il peso del vapore. La determinazione del suo volume esige qualche considerazione di più.

In primo luogo poichè il pallone s' è dilatato, bisogna cercare qual volume ha acquistato alla temperatura alla quale s'è portato il vapore, lo che è facile conoscendo la dilatazione cubica del vetro per ogni grado termometrico nei limiti di questo genere d'esperienze.

Avendo in questo modo il vero volume del vapore, alla temperatura ed alla pressione sotto le quali il pallone è stato chiuso, si riduce facilmente a 0° e a 0m,76.

Quando è rimasta dell'aria nel pallone se ne corregge egualmente il volume per l'umidità, la temperatura e la pressione, riducendolo a ciò che sarebbe allo stato secco, a 0° e a 0m,76. Togliendo quest'ultimo volume dal precedente si ha il vero volume del vapore.

Ma quando è rimasta dell'aria bisogna calcolarne il peso per sottrarlo egualmente dal peso del vapore trovato precedentemente.

Eseguite queste diverse operazioni resta il peso ed il volume del vapore puro. Se ne deduce il peso del litro, e quindi la densità del vapore.

Supponiamo di dover ricercare la densità del vapore della Canfora.

Si può immaginare di fare la tara del pallone, essendo il barometro a 0,742 ed il termometro a 13°,5. Dopo avere scaldato il pallone su dei carboni accesi, se ne introduce il collo affilato nella canfora fusa e se ne lascia entrare circa 15 gr. Si dispone il pallone nel bagno d'olio e si scalda dolcemente fino a 235°. Giunti a questo grado si toglie la maggior parte del fuoco, ma il bagno continua nonostante ad innalzarsi fino a 244° ove rimane fisso per un certo tempo. Allora si chiude il pallone, si pesa di nuovo e si trova aumentato di gr. 0,708. Si riempie di mercurio rompendone la punta sotto questo liquido, e si trova, per esempio, che occupa uno spazio di 295 centimetri cubici.

Con questi dati si calcola esattamente la densità del vapore di canfora.

Il peso del vapore si compone del peso apparente gr. 0.708 più il peso dell' aria racchiusa nel pallone mentre se ne è fatta la tara. Il peso di quest'aria si ricava colle formole seguenti.

$$\frac{295 \times 0,742}{0,760} = 288 \text{ volume dell' aria a } 0^m,760 \text{ e a } 13°,5$$

$$\frac{288}{1+0,00375 \times 13,5\ (1)} = 274 \text{ vol. dell'aria a } 0° \text{ e a } 0^m,760.$$

Ma un litro di aria pesa gr. 1,2991, dunque si avrà il peso del volume trovato di aria, colla seguente proporzione :

(1) Abbiamo veduto parlando della determinazione dell' azoto, che 0,00375 esprime il coeficiente di dilatazione dei gas. Questo valore è stato recentemente ridotto a 0,00366.

$$1000 : 1,2991 :: 274 : x$$

$$\text{da cui } x = \frac{1,2991 \times 274}{1000} = 0,3559$$

Allora il peso del vapore sarà eguale a

$$0,7080 + 0,3559 = 1,0639.$$

In quanto al volume, esso deducesi coi calcoli seguenti.

La temperatura del bagno indicata dal termometro era di 244°, ma per le esperienze di Dulong e Petit si sa che quest'apparente temperatura riducesi a 239° reali, cioè dei gradi indicati dal termometro ad aria. Gli stessi fisici hanno dimostrato che il vetro subisce una dilatazione di $\frac{1}{35000}$ del suo volume a 0° per ciascun grado termometrico. In conseguenza il volume del pallone nel momento in cui s'è chiuso è rappresentato da

$$295 + \frac{295 + 239}{35000} = 297 \text{ cm cb.}$$

Questo è dunque il volume del vapore di canfora a 239° ed alla pressione di 0,742. Questo volume corretto diviene

$$\frac{297 \times 0,742}{0,760} = 290 \text{ a } 0,760$$

$$\frac{290}{1 + (0,00375 \times 239)} = 153,5 \text{ a } 0° \text{ e a } 0^m,760.$$

Onde possiamo concludere che 153,5 centimetri cubici di vapore di canfora a 0° e sotto la pressione di $0^m,760$ pesano gr. 1,0639.

Potremo allora domandarci quale sarà il peso del litro del vapor di canfora.

$$153,5 : 1000 :: 1,0639 : x$$

$$x = \frac{1063,9}{153,5} = 6,930$$

La densità del vapore di canfora rapporto a quella dell'aria sarà dunque

$$\frac{6,930}{1,2991} = 5,337$$

L'esperienza ha dimostrato che i corpi composti, fatti passare allo stato di vapore si riducono per ogni equivalente, qualche volta in due volumi, e più spesso in quattro.

L'acqua ci offre un esempio del primo caso. Infatti Gay Lussac ha trovato sperimentalmente che la densità del vapore acquoso relativamente alla densità dell'aria è espressa da 0,6235. Ora la densità dell'equiv. dell'acqua calcolata dalla densità dei componenti è eguale a 1,2439 numero presso che doppio del precedente.

| | Densità |
|---|---|
| 1 equiv. d'ossigeno | = 1,1057 |
| 1 equiv. d'idrogeno | = 0,1382 |
| 1 equiv. d'acqua | $= \frac{1,2439}{2} = 0,6219$ |

La canfora ci offre un esempio del secondo caso.

Dumas è giunto a determinare l'equivalente della canfora combinandola all'acido cloridrico, e l'ha trovato eguale a 4 volumi di vapore. Infatti la densità dell'equivalente della canfora trovata da Dumas è espressa da 21,2708 che diviso per 4 dà 5,3177 numero che differisce pochissimo dalla densità trovata del vapore di canfora = 5,337.

Posto ciò, è chiaro che la determinazione della densità del vapore di una sostanza volatile servirà di riprova ai resultati dell'analisi elementare. Se questi sono esatti devono essere d'accordo colla legge enunciata, cioè a dire devono condurre ad un equivalente d'una densità doppia o quadrupla di quella del vapore determinata coll'esperienza.

Augusto Cahours ha fatto recentemente delle osservazioni molto importanti sulla ricerca della densità dei vapori.

Egli s'è assicurato che la densità dei vapori di certe sostanze differisce moltissimo a seconda della temperatura a cui si porta il vapore.

Dumas aveva ottenuto in molte espe-

rienze consecutive i numeri 2, 7, e 2, 8, per la densità del vapore d'acido acetico, lo che corrisponde a 3 volumi di vapore. Cahours ha osservato che si giunge effettivamente a questi numeri, operando come aveva fatto Dumas a 30°, o a 35° al di sopra del punto d'ebullizione dell'acido acetico; ma che si ottiene il numero 2,08 corrispondente a 4 volumi di vapore, quando si fa l'esperienza a 110° o a 120° al di sopra del punto d'ebullizione, e questo numero si conserva costante continuando ad inalzare di 100° la temperatura.

Da 120°, temperatura alla quale l'acido acetico entra in ebullizione, fino a 220° o 230°, il vapore di questo prodotto fornisce dei numeri che vanno costantemente decrescendo.

Cahours ha veduto che gli acidi Butirrico e Valerianico, che appartengono allo stesso gruppo dell'acido acetico, danno dei resultati simili. Si ottengono delle differenze considerevoli secondo la temperatura alla quale si opera, ma non si giunge mai per alcuno dei due a 3 volumi. Dunque questa divisione dello equivalente non esiste e i numeri che hanno condotto a questo resultato sono un puro effetto del caso.

L'acido Formico, il più semplice degli acidi dello stesso gruppo, dà egualmente ad una temperatura poco superiore a quella del suo punto d'ebullizione, dei numeri che si allontanano moltissimo da quelli che fornisce il suo vapore a 100° al di sopra di questo limite, i quali rappresentano allora 4 volumi di vapore, e restano costanti fino all'epoca in cui questo prodotto si decompone per l'azione del calore.

Gli Alcool corrispondenti a questi varj acidi, come lo spirito pirolegnoso, l'alcool, l'olio di patate ec. non danno le differenze osservate negli acidi.

La maggior parte degli eteri composti agiscono egualmente.

L'acqua fornisce una differenza appena sensibile quando si prende la densità del suo vapore a 7 o 8 gradi al di sopra del suo punto d'ebullizione.

Varj Carburi d'idrogeno danno dei numeri che si confondono quasi con quelli della teoria.

Diverse Essenze (Es. d'Anacio, di Ruta ec.) danno delle differenze notabili.

Consegue adunque da queste interessanti osservazioni, che la densità del vapore di un composto volatile non potrà servire a fissarne l'equivalente, se non quando sarà determinata a due temperature differentissime; l'una a 25° o a 30° al di sopra del punto d'ebullizione, come s'è fatto fin qui, ciò che è sufficiente per la maggior parte de' casi; l'altra a 80° o a 100° al di sopra di questo limite.

4.° **Dei Corpi neutri non volatili** Questi corpi essendo fissi, nè potendo combinarsi agli acidi o alle basi, non si prestano ad alcuno dei metodi indicati, per ricercarne l'equivalente.

Però alcuni di essi provengono per mezzo di decomposizioni molto semplici da corpi di un equivalente noto, ovvero trasformansi facilmente in prodotti di cui si può trovare l'equivalente cui mezzi ordinarj. Altri non hanno relazione con veruna sostanza conosciuta ed è impossibile giungere alla cognizione del loro equivalente coi mezzi che fin qui somministra la scienza.

## Modo di formolare la composizione dei Corpi organici

Avendo ottenuto coll'analisi elementare la composizione in centesimi di una sostanza organica e avendone determinato l'equivalente si stabilisce un rapporto fra questi due resultati. Si ottengono allora delle cifre che esprimono la composizione elementare di ciascun equivalente composto della sostanza, le quali divise ognuna per l'equivalente dell'elemento corrispondente forniscono il numero degli equivalenti elementari di cui la sostanza si compone. È in questo modo che si stabiliscono le formole dei corpi organici e ciò apparirà più chiaramente negli esempi seguenti.

Ricordiamoci primieramente i numeri equivalenti degli elementi dei corpi organici e le loro densità.

Digitized by Google

| | Numeri equivalenti. | Densità |
|---|---|---|
| Ossigeno = . . . . . | 100,00 = 1. *vol. di vapore* | = 1,1057 |
| Carbono = . . . . . | 75,00 = 1. *vol. di vapore* | = 0,8400 |
| Idrogeno = . . . . . | 12,50 = 2. *vol. di vapore* | = 0,1382 |
| Azoto = . . . . . | 175,60 = 2. *vol. di vapore* | = 1,8440 |

1° Esempio — **Acido acetico.**

L'analisi elementare di quest'acido allo stato secco, somministra per gr. 0,3330 di sostanza

| | |
|---|---|
| Carbono | 0,1588 |
| Idrogeno | 0,0199 |
| Ossigeno | 0,1543 |
| peso dell' acido | 0,3330 |

L'equivalente dell'acido acetico è eguale a 640,6.

Ponendolo in rapporto coi resultati dell' analisi si ottiene

| | |
|---|---|
| Carbono | 304,18 |
| Idrogeno | 38,24 |
| Ossigeno | 295,18 |
| Acido acetico | = 640,60 |

Da questi numeri che esprimono il rapporto in peso degli elementi contenuti in un equivalente d'acido acetico, si deduce il numero degli equivalenti elementari, dividendo ciascuno di essi per l' equivalente a cui corrisponde.

$$\frac{304,18}{75,00} = 4,05 \text{ equiv. di carbono}$$

$$\frac{38,24}{12,50} = 3,05 \text{ equiv. d'idrogeno}$$

$$\frac{295,18}{100} = 2,98 \text{ eq. d' ossigeno.}$$

Questi numeri differiscono pochissimo da $C^4H^3O^3$, che esprimono definitivamente il numero degli equivalenti elementari di un equivalente d'acido acetico. $C^4H^3O^3$ è dunque la formula dell'acido acetico.

2.° Esempio — **Morfina**

L'analisi elementare della morfina secca dà i seguenti resultati:

| | |
|---|---|
| C | = 72,3 |
| H | = 6,3 |
| A | = 4,9 |
| O | = 16,5 |
| Morfina | = 100,0 |

Il suo equivalente è rappresentato da 3593 e contiene gli elementi della morfina nel rapporto seguente

| | |
|---|---|
| C. | = 2597,7 |
| H. | = 226,3 |
| Az. | = 176,0 |
| Os. | = 593,0 |
| | 3593,0 |

Dividendo ciascuno di questi numeri per l' equivalente corrispondente si ha

$$\frac{2597,7}{75,0} = 34,6 \text{ eq. di carbono}$$

$$\frac{266,3}{12,5} = 18,1 \text{ eq. d'idrogeno}$$

$$\frac{176,0}{175,6} = 1,0 \text{ eq. d'azoto}$$

$$\frac{593,0}{100} = 5,9 \text{ eq. d' ossigeno}$$

Dunque la formula della morfina dev'essere espressa da $C^{34}H^{18}Az\,O^6$.

3.° Esempio. — **Canfora**

L' analisi elementare della canfora da i seguenti resultati

| | |
|---|---|
| C | = 79,5 |
| H | = 10,4 |
| O | = 10,1 |
| Canfora | = 100,0 |

Abbiamo detto che l' equivalente della canfora è eguale a 1975.

Da questi dati si deduce la formola $C^{20}H^{16}O^{2}$ la cui esattezza può essere verificata dalla ricerca della densità del vapore.

La densità del vapore di canfora è eguale a 5,337. Vediamo qual' è quella dell' equivalente.

$C^{20}$=20 volumi=16,8000
$H^{16}$=32 volumi= 2,2112
$O^{2}$= 2 volumi= 2,2114

Densità dell'equivalente=21,2226

Questo numero diviso per 4 dà 5,305 che differisce pochissimo da quello dell'esperienza; per cui resta provato che la formola $C^{20}H^{16}O^{2}$ corrisponde realmente a quattro volumi di vapore e si accorda in conseguenza coi resultati dell'analisi.

4.° Esempio. — **Mannite**

La mannite è un corpo neutro non volatile, di cui non si può trovare l' equivalente coi metodi sopra indicati. La sua formola si deduce direttamente dai resultati dell'analisi. La composizione in centesimi di questa sostanza è la seguente.

Carbono =39,56
Idrogeno = 7,69
Ossigeno=52,75

100,00

Il rapporto più semplice fra questi numeri e i rispettivi equivalenti è espresso dai quozienti che seguono

$$\frac{39,56}{75,00}=0,5275$$

$$\frac{7,69}{12,50}=0,6152$$

$$\frac{52,75}{100}=0,5275$$

In conseguenza la formula empirica della Mannite può essere espressa da

$$C^{5275}H^{6152}O^{5275}$$

Ma questi numeri sono troppo grandi e possono ridursi facilmente a dei più piccoli che conservino fra loro lo stesso rapporto. Infatti

$$5275 : 6152 :: 6 : x$$
$$x=7$$

Dunque la formola della mannite si riduce a $C^{6}H^{7}O^{6}$ che in modo più semplice esprime lo stesso rapporto della prima. Però non v'ha nulla che provi che sia la vera e impedisca di poterla raddoppiare triplicare ec. ec.

## De' Radicali composti

Trovata la formola che esprime la composizione in equivalenti di un corpo organico non s'è fatto che un passo verso la cognizione della sua intima natura. Così in chimica minerale quando abbiamo trovato che il solfato di potassa era composto di K, S, $O^{4}$ ci è rimasto a fare la parte più importante della sua analisi, a trovare cioè come questi elementi erano riuniti, e a ciò siamo giunti determinando che il sale in questione era composto di KO + $SO^{3}$. La formola esprimente quest'ultimo resultato fu chiamata *Razionale*, mentre dicevasi *Bruta* la formola precedente. Noi dunque non abbiamo determinato fin qui che la formola bruta de' corpi organici; vediamo come si possa anche per questi dedurre la formola razionale.

Nel solfato di potassa, citato nell'esempio di sopra, abbiamo una combinazione binaria il cui radicale è KO e l' elemento elettro negativo $SO^{3}$, e ambedue contengono a lor volta un radicale che è K per KO ed S per $SO^{3}$. Tutta la chimica minerale è costituita di fatti analoghi diversamente riprodotti.

In Chimica organica esistono pure dei radicali, ma non sono mai dei corpi semplici, essendo costituiti di due, tre ed anche più elementi combinati. Per questo motivo la chimica organica è in oggi definita da alcuni col titolo di Chimica dei *Radicali Composti*.

I Radicali composti rappresentano dun-

Digitized by Google

que ne' corpi organici i radicali semplici dei minerali; si combinano come questi all' ossigeno ed agli altri corpi semplici, formando dei composti binarj che a lor volta entrano in combinazione. Vi sono de' radicali composti reali, separabili e capaci di cadere sotto i nostri sensi, ve ne sono invece altri di cui si presume la esistenza guidati dall'analogia, e questi diconsi ipotetici.

I chimici sono stati condotti alla cognizione dei radicali composti dalla scoperta del Cianogeno fatta da Gay-Lussac nel 1815. Questo corpo, composto di carbono e d'azoto nella seguente proporzione Az $C^2$ è dotato della proprietà di combinarsi all'ossigeno e di costituire un ossiacido, l'acido Cianico (Az $C^2$, O); all'idrogeno col quale costituisce un'idracido cioè l'acido Idrocianico (H, $C^2$ Az), e alla maggior parte dei metalli producendo dei Cianuri (M, $C^2$ Az).

Queste proprietà rendono il Cianogeno strettamente analogo ai corpi alogeni della chimica minerale, cioè al cloro, bromo e jodio, e forniscono un esempio luminoso di un corpo composto di natura organica funzionante come un corpo elementare, o come un radicale semplice della chimica minerale.

Dopo la scoperta del Cianogeno sono stati isolati pochi radicali composti. Essi riduconsi a due e sono il *Mellone* e il *Cacodile*; ma è stato riconosciuto che l'*Ossido di carbono*, di cui già si conosceva l' esistenza, funziona esso pure come radicale organico.

Dunque i radicali composti reali sono i seguenti:

1.° Il Cianogeno.
2.° L'Ossido di carbono.
3.° Il Mellone.
4.° Il Cacodile.

Per bene intendere come l'esistenza dei così detti Radicali Ipotetici sia stata presunta, giova ricordare come in chimica minerale è stata stabilita l' esistenza del radicale composto *Amide* e del metallo ipotetico *Ammonio*.

La Chimica inorganica insegna che l'ammoniaca secca Az. $H^3$ fatta reagire coll'ajuto del calore su del potassio si decompone in idrogeno ed in un altro corpo Az. $H^2$, che si combina al potassio costituendo una combinazione fusibilissima, di color giallo olivastro, che in contatto dell'acqua si risolve in ammoniaca ed in potassa. Questo corpo è l'*Amide* e la sua combinazione al potassio è l'*Amiduro* di questo metallo. — La sua combinazione ad un equivalente d'idrogeno è l'Ammoniaca, che è stata perciò chiamata *Idramide*.

Dunque l'Amide è stato presunto dallo studio delle combinazioni in cui trovansi i suoi elementi, e se ne ammette l'esistenza benchè nessuno l'abbia isolato. Lo stesso deve dirsi dell'Ammonio. L'Ammoniaca secca acquistando un equiv. d'idrogeno si trasforma in Az. $H^4$ che non è stato ancora isolato, ma di cui pure conosciamo i composti. — Facendo reagire una soluzione concentrata di sale ammoniaco sopra un' amalgama di potassio, il mercurio prende dei caratteri veramente straordinarj; acquista un volume molto considerevole, e si trasforma in una massa butirrosa dotata di splendore argentino. Ad una temperatura inferiore a 0° questa massa diviene solida e dura, e cristallizza in cubi. Essa resulta dalla combinazione di un equiv. di mercurio ad uno di azoto e a quattro d'idrogeno (tig, Az $H^4$), ed abbandonata a se stessa si decompone in mercurio, ammoniaca e idrogeno. — Perciò Az $H^4$ si combina al mercurio o costituisce un composto dotato dei caratteri di un amalgama; dunque funziona come un vero metallo, e da ciò il nome di Ammonio che gli è stato dato.

L'ipotesi della esistenza dell'ammonio ha ricondotto i sali così detti a base di ammoniaca nell'ordine naturale degli altri sali, da cui sembravano discostarsi; e con ciò ha ricevuto una conferma solenne. Infatti quando un ossiacido acquoso si trova in contatto dell'ammoniaca, avviene che l'acqua si decompone, il suo idrogeno si unisce agli elementi della ammoniaca formando l'ammonio, e il suo ossigeno si combina a questo radicale che funziona come un metallo, e forma un ossido analogo agli altri ossidi metallici, il quale si combina all'acido presente costituendo un sale della natura degli ossisali.

1 eq. d'Acido solf. acquoso=HO+$SO^3$
1 eq. d'Ammoniaca. . . =Azh$^3$

1 eq. Solfato d'Ammoniaca=Azh$^4$O+$SO^3$

Gl' idracidi si combinano direttamente all' ammoniaca anche senza l'intervento dell' acqua. — L'idrogeno dell'idracido si unisce all' ammoniaca formando l' ammonio, e il corpo alogeno si combina a sua volta con questo radicale.

1 eq. d'Ammoniaca. . . $=AzH^3$
1 eq. d'Ac. Cloridrico. . $=$ $HCl$

1 eq. di Cloruro d'ammonio $=AzH^4+Cl$

Dietro ciò è facile spiegare la formazione dell'amalgama d'Ammonio nella reazione descritta di sopra.

Il Potassio ha decomposto l'acqua della soluzione del sale ammoniaco, l'ossigeno di essa ha costituito della potassa, il suo idrogeno dell' acido cloridrico, e questi due corpi sono entrati in combinazione; nel tempo stesso l'ammonio che era combinato al cloro si è unito al mercurio.

Esistono in chimica organica diversi corpi che sobiscono le stesse trasformazioni dell'Ammoniaca e che ora perdendo ora acquistando un equiv. d'idrogeno, costituiscono de'Radicali Composti paragonabili all'Amide ed all'Ammonio. — Citeremo in primo luogo varj *Carburi d'Idrogeno* (1). Alcuni di questi composti godono della proprietà ora di acquistare, ed ora di perdere un equivalente d'Idrogeno, altri di perderlo soltanto.

Il *Metilene* ($C^2H^2$) ed il *Gas Olefico* ($C^4H^4$) sono della prima categoria; alla seconda appartengono l'*Amilene* ($C^{10}H^{10}$), il *Cetene* ($C^{32}H^{32}$), il *Mesitilene* ($C^6H^4$), e il *Glicerene* ($C^6H^6$). Il Metilene ($C^2H^2$) ed il Gas Olefico ($C^4H^4$), perdendo ciascuno un equiv. d'Idrogeno, costituiscono i due radicali composti *Formile* ($C^2H$) e *Acetile* ($C^4H^3$). Gli stessi Carburi d'Idrogeno acquistando invece ciascuno un equivalente d'Idrogeno, costituiscono i due radicali composti *Metile* ($C^2H^3$) ed *Etile* ($C^4H^5$).

L'Amilene, il Cetene, il Glicerene e il Mesitilene, acquistando ciascuno un equivalente d'Idrogeno, costituiscono i 4 radicali composti *Amile* ($C^{10}H^{11}$), *Glicerile* ($C^6H^7$), *Cetile* ($C^{32}H^{33}$) e *Mesitile* ($C^6H^5$).

Queste trasformazioni saranno più evidenti nel quadro seguente:

| | | | | | *Radicali Composti* |
|---|---|---|---|---|---|
| | Ammoniaca . | $Az\,H^3 - H$ | . . | $=$ *Amide* | |
| Carburi d'Idrogeno che perdono un equivalente d'Idrogeno. | Metilene . . | $C^2\,H^2 - H$ | . . | $=$ *Formile.* | $(C^2\,H)$ |
| | Gas Olefico . | $C^4\,H^4 - H$ | . . | $=$ *Acetile* . | $(C^4\,H^3)$ |
| | Ammoniaca . | $Az\,H^3 + H$ | . . | $=$ *Ammonio* | |
| Carburi d'Idrogeno che acquistano un equivalente d'idrogeno. | Metilene . . | $C^2\,H^2 + H$ | . . | $=$ *Metile* . | $(C^2\,H^3)$ |
| | Gas Olefico . | $C^4\,H^4 + H$ | . . | $=$ *Etile.* . | $(C^4\,H^5)$ |
| | Glicerene . . | $C^6\,H^6 + H$ | . . | $=$ *Glicerile* | $(C^6\,H^7)$ |
| | Amilene . . | $C^{10}H^{10} + H$ | . . | $=$ *Amile* . | $(C^{10}H^{11})$ |
| | Cetene . . | $C^{32}H^{32} + H$ | . . | $=$ *Cetile.* . | $(C^{32}H^{33})$ |
| | Mesitilene. . | $C^6\,H^4 + H$ | . . | $=$ *Mesitile.* | $(C^6\,H^5)$ |

È da osservarsi che i Radicali composti di origine analoga all'Amide combinandosi all'ossigeno costituiscono degli acidi, mentre quelli di origine analoga all' Ammonio costituiscono delle Basi: Infatti

Formile $(C^2H)+O^3=$ Acido Formico
Acetile $(C^4H^3)+O^6=$ Acido Acetico

Metile $(C^2\,H^3)+O=$ Oss. di Metile
Etile $(C^4\,H^5)+O=$ Ossido d'Etile
Amile $(C^{10}H^{11})+O=$ Oss. d' Amile
Cetile $(C^{32}H^{32})+O=$ Oss. di Cetile
Mesitile $(C^6\,H^5)+O=$ Oss.di Mesitile
Glicerile $(C^6\,H^7)+O=$ Oss. di Glicer.
} basi salificabili

Oltre i Carburi d'Idrogeno menzionati vi sono ancora degli Olj Volatili ossigenati che danno origine al dei Radicali Composti; ed è rimarchevole che nel produrli agiscono essi pure a guisa dell'

(1) La natura e l'origine di questi corpi sarà studiata in seguito; per ora basti conoscerne i nomi.

Digitized by Google

ammoniaca, cioè perdendo un equivalente d'idrogeno. Perciò i Radicali Composti che ne derivano hanno un origine analoga a quella dell'Amide.

Le essenze che si prestano a queste reazioni sono:

1° *l'Essenza di Mandorle amare*
2° *l'Essenza di Cannella*
3° *l'Essenza di Spiroea Ulmaria* (1)
4° *l'Essenza di Cumino.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ammoniaca . . | $=AzH^3-H$ | $=$ *Amide* | $(Az.\ H_3)$ |
| Es. di Mandorle amare | $=C^{14}H^6\ O^2-H$ | $=$ *Benzoile* | $(C^{14}H^5\ O^2)$ |
| Es. di Cannella. . . | $=C^{18}H^8\ O^2-H$ | $=$ *Cinnamile* | $(C^{18}H^7\ O^2)$ |
| Es. di Spiroea Ulmaria | $=C^{14}H^6\ O^4-H$ | $=$ *Salicile* | $(C^{14}H^5\ O^4)$ |
| Es. di Cumino . . | $=C^{20}H^{12}O^2-H$ | $=$ *Cumile* | $(C^{20}H^{11}O^2)$ |

Questi Radicali composti i quali hanno un origine identica a quella del Formile e dell'Acetile, combinandosi all'ossigeno formano come questi degli acidi. Infatti

Benzoile $=(C^{14}H^5O^2)+O=$Ac. Benzoico
Cinnamile $=(C^{18}H^7O^2)+O=$A. Cinnamico
Salicile $=(C^{14}H^5O^4)+O=$Ac. Salicilico
Cumile $=(C^{20}H^{11}O^2)+O=$Ac. Cuminico

Dunque i Radicali composti possono distinguersi in tre classi cioè:

1° *dei Radicali composti reali*
2° *dei Radicali composti di origine analoga all'Amide.*
3° *dei Radicali composti di origine analoga all'Ammonio.*

Le due ultime classi costituiscono la intiera serie dei Radicali ipotetici, e differiscono essenzialmente fra loro per la natura delle combinazioni che formano coll'ossigeno: la prima dando origine a dei composti acidi, la seconda a dei composti basici.

La teoria de' Radicali composti non si avvera per la maggior parte de'corpi organici; perciò non può servire di base ad un sistema di classazione.

Essa esprime però dei rapporti rimarchevolissimi fra un gran numero di combinazioni organiche, e sotto questo rapporto dev'essere grandemente apprezzata.

## Degli Acidi organici

In Chimica organica i composti corrispondenti agli acidi anidri della Chimica minerale sono molto rari e quando esistono sono forniti di proprietà che si allontanano da quelle attribuite ai veri acidi. Quei composti che distinguonsi ordinariamente col nome di acidi organici altro non sono che gl'idrati degli acidi anidri.

Sono questi realmente dei sali a base d'ossido d'idrogeno, ma ricevono comunemente il nome di acidi a motivo della proprietà che posseggono di arrossare il Tornasole. Noi li chiameremo *Acidi idrati*.

La quantità d'acqua basica degli acidi organici varia come nei Minerali da uno fino a tre equivalenti per un solo equivalente d'acido anidro; perciò gli acidi organici prendono successivamente i nomi di *Monoidrati*, *Biidrati* e *Triidrati*, e quindi di *Monobasici*, *Bibasici* e *Tribasici*, quando agli equivalenti dell'acqua basica si sostituiscono altrettanti equivalenti d'un ossido metallico, o d'una base organica qualunque.

I sali degli Acidi monobasici si combinano con altri sali della stessa specie, formando dei *Sali doppi*, ed anche coll'idrato dell'acido formando dei *Sali acidi*.

Questi ultimi si decompongono quando si neutralizzano con altre basi solubili, formando due o più sali che possono essere separati l'uno dall'altro colla cristallizzazione, se posseggono una diversa solubilità e se non sono isomorfi. I sali basici degli stessi acidi contengono due o più equivalenti di base, i quali nel combinarsi all'acido idrato spostano da esso la stessa quantità d'acqua che sposterebbe un solo equivalente di base.

Nei sali neutri degli acidi bibasici ciascun equivalente d'acido è sempre combinato con

(1) la così detta Regina de'Prati

due equivalenti di base, che si sostituiscono a due equivalenti di acqua dello acido idrato. Questi due equivalenti di base possono essere due equivalenti dello stesso ossido metallico, o due ossidi diversi, ovvero ancora un equivalente d'ossido metallico, ed un equivalente d' una base volatile come l'ammoniaca e l'acqua. I Sali acidi bibasici non contenendo che un solo equivalente d'acido non possono sdoppiarsi quando si neutralizzano con altre basi solubili.

Gli Acidi tribasici neutralizzano tre equivalenti di base, e ciascun equivalente di base che si combina all'acido ne scaccia un equivalente d'acqua. Il quadro seguente, preso dal Trattato di Chimica Organica di Liebig, comprende tutte le formole generali dei Sali ad acido organico. La lettera R rappresenta l'acido anidro ed MO l'ossido metallico.

| | | |
|---|---|---|
| Sali degli Acidi monobasici | HO, R . . . . | =Acido Monoidrato |
| | MO, R . . . . | =Sale Neutro |
| | MO+MO,R . . | =Sale Basico |
| | 2(MO,R)+MO . | =idem |
| | 2MO+MO,R . . | =idem |
| | MO+mO,2R . . | =Sal doppio a 2 basi |
| | 3MO+ $m^2O$,$^3$6R. | =idem |
| | MO+HO,2R . . | =Sale Acido |
| | MO+2HO,3R. . | =idem |
| Sali degliAc. bibasici | 2HO,R . . . . | =Acido Biidrato |
| | HO,MO,R . . . | =Sale Acido |
| | 2MO,R. . . . | =Sale Neutro |
| | MO+mO,R . . | =Sale Neutro a due basi |
| Sali degli Acidi tribasici | 3HO,R . . . . | =Acido Tridrato |
| | 2HO+MO,R . . | =Sale acido ad un solo equiv. di base fissa |
| | HO+2MO,R . . | =Sale acido a due equival. di base fissa |
| | 3MO,R. . . . | =Sale Neutro |
| | HO+MO+mo,R | =Sale acido a due equiv. di base fissa |
| | 3MO+$M^3O$,$^3$2R . | =Sale doppio. |

Pelouze ha studiato l'azione del calore sugli acidi organici fissi, ed ha osservato che a delle temperature costanti e determinate essi subiscono delle reazioni semplici e sempre identiche, e che gli acidi *Pirogenici* che ne derivano sono per la loro composizione in un rapporto semplicissimo cogli acidi che li hanno prodotti, e basta aggiunger loro gli elementi dell'acqua o dell' acido carbonico, o gli uni e gli altri insieme per riprodurre la formola degli acidi generatori. Dunque gli Acidi organici fissi si decompongono colla distillazione secca in acidi pirogenici, acido carbonico ed acqua, ovvero in acidi pirogenici, e nell' uno o nell'altro dei due ultimi prodotti.

Gli acidi monobasici sottoposti alla distillazione secca producono raramente degli acidi pirogenici, e quando ne producono questi posseggono sempre i caratteri degli acidi monobasici.

Nelle stesse circostanze gli acidi bibasici, danno spesso origine a due nuovi acidi monobasici. L'acido gallico p. es. è in questo caso.

Gli acidi tribasici danno colla distillazione secca tre equivalenti di un acido monobasico, come accade p. es. per l'acido Cianurico: possono parimente fornire due acidi monobasici, o un acido bibasico ed uno monobasico come si osserva per l'acido Meconico.

## Delle Basi organiche

Le basi organiche dividonsi in azotate ed in non azotate. Le prime sono per la maggior parte dei principj immediati, si uniscono agli acidi a guisa degli ossidi metallici e possono essere separate dalle loro combinazioni saline per doppia decomposizione. Esse distinguonsi col nome particolare di *Alcaloidi*. Vi sono anche delle basi organiche azotate che possono ottenersi artificialmente. Tali sono p. es. l'Urea che è isomerica col Cianato d'Ammoniaca; la Sinapolina, la Tiossinamina ec. ec. che derivano dall'Essenza di Senapa nera; l'Anilina che esiste fra i prodotti della distillazione dal Carbon fossile. Queste sostanze presentano esattamente le stesse proprietà degli alcaloidi naturali.

Le basi non azotate consistono negli ossidi de' varj radicali composti (ossido

Digitized by Google

d'Etile, ossido di Metile ec. ec.), e sono sempre il resultato di qualche reazione chimica sopra alcun principio immediato organico. Esse agiscono come basi in quanto che neutralizzano gli acidi coi quali si combinano, ma differiscono dalle altre basi saline perchè non possono essere separate dalle loro combinazioni per doppia decomposizione, dimodochè non è possibile riconoscere cogli ordinarj reattivi la natura degli acidi coi quali sono combinate. Gl' idracidi reagendo su queste basi producono acqua, e il loro elemento elettro negativo si combina al radicale di queste, costituendo de'composti binarj che differiscono da quelli della chimica minerale, perchè i reattivi ordinarj non vi annunziano la presenza dell' elemento elettro negativo entrato in combinazione. Così p. es. l'acido idroclorico reagendo sull'ossido di etile produce acqua e cloruro d'etile, e in quest' ultimo composto, i sali d' argento non indicano la presenza di cloro.

## Influenza de' varj agenti sui Corpi organici

**Azione del calore.** Le sostanze organiche che si evaporano per l'azione del calore senza subire alcuna trasformazione diconsi *Volatili*. Quelle invece che si alterano col riscaldamento e forniscono dei nuovi prodotti diconsi *Fisse*.

Dice si *Distillazione secca* l' operazione che ha per iscopo di decomporre le sostanze organiche per mezzo del calore e di risolverle in prodotti più semplici. Questi prodotti differiscono a seconda della temperatura impiegata e permettono di distinguere nella distillazione secca tre periodi diversi. Nel primo si formano degli acidi organici di una costituzione semplice, dell'acido carbonico, dell'acqua e dei liquidi infiammabili solubili nell' acqua. Nel secondo periodo si ottengono dei corpi che resultano dalla decomposizione de'prodotti precedenti; così l'ossigeno degli acidi unendosi con una certa quantità di idrogeno e di carbono dei medesimi, fa nascere de' composti più semplici come l'ossido di carbono, l' acido carbonico e l' acqua; ordinariamente una porzione di carbono è posta in libertà mentre un' altra porzione entra in combinazione coll'idrogeno eccedente e produce degl' idrogeni carbonati solidi o liquidi. Infine nell' ultimo periodo non si ottiene che del carbone ed un miscuglio di gas composto principalmente d'acido carbonico, di ossido di carbono e di varj idrogeni carbonati (gas olefico, gas delle paludi ec).

Le Sostanze Azotate danno nel primo periodo dell' ammoniaca e qualche volta dell' acido cianico ($C^2AzO$): nell' ultimo sviluppano del cianogeno e dell'acido idrocianico ($H,C^2Az$).

**Azione dell'ossigeno.** I composti organici secchi e puri sono generalmente capaci di resistere all'azione dell'ossigeno, dell' aria o dell'ossigeno libero all' ordinaria temperatura; nonostante questo elemento modifica un certo numero di questi composti. Così sotto la sua influenza gli olj essenziali si trasformano in resine, molti olj fissi acquistano le proprietà essiccative delle vernici, l'olio essenziale di mandorle amare è convertito a poco a poco in acido benzoico, e il vapor d' etere in acido acetico.

Gli Acidi molto ossigenati agiscono con assai maggiore energia dell' ossigeno libero sui composti organici, e danno origine a dei prodotti variabili a seconda della quantità d'ossigeno che cedono. Così l' alcool per l' azione delle sostanze ossidanti è convertito gradatamente in acido acetico, in acido formico, in acido ossalico, in acido carbonico, ed acqua. In queste reazioni si osserva frequentemente che l'ossigeno si porta sull'idrogeno per formare dell'acqua, mentre che una quantità d'ossigeno esattamente equivalente all'idrogeno eliminato entra in combinazione cogli elementi restanti del composto, e sembra sostituirsi a questo elemento. Per questo motivo facendo reagire quattro equivalenti di ossigeno sopra un equivalente d' alcool ($C^4H^5O+HO$), due equivalenti d'idrogeno spariscono allo stato d'acqua, e sono rimpiazzati da due equivalenti d' ossigeno, di modo che si ottiene un equiv. d'Acido Acetico idrato ($HO,C^4H^3O^3$). Lo Zucchero anidro ($C^{12}H^9O^9$) ci offre un altro esempio di questa sostituzione dell'ossigeno all'idrogeno, giacchè quando si tratta con dell' ipermanganato di potassa, i nove equivalenti d'idrogeno sono rimpiazzati da nove equivalenti d'ossigeno,

di modo che ottengonsi sei equiv. d'acido Ossalico ($6C^2O^3=C^{12}O^{18}$).

**Combustione lenta.** La presenza dell' acqua esalta singolarmente l' azione dell'ossigeno e dell'aria sulle sostanze organiche: accade allora una vera combustione lenta di queste sostanze, la quale è accompagnata costantemente da inalzamento di temperatura e qualche volta da sviluppo di luce.

La trasformazione del legno in terriccio, quella dell' alcool in aceto, la nitrificazione ec. sono dovute a questo genere di azione. Quando si evaporano dei sughi vegetabili a un dolce calore ed in contatto dell' aria, si deposita come prodotto dell'azione dell'ossigeno una sostanza nera o bruna, che sembra essere della stessa natura pei varj sughi vegetabili ed ha ricevuto il nome di Sostanza estrattiva.

In queste decomposizioni l' azione dell' ossigeno si estende raramente sul carbone, ma si porta di preferenza sull'idrogeno della sostanza, esattamente come nelle combustioni ad una temperatura elevata, e nelle reazioni dei corpi ossidanti, di cui abbiamo parlato poc' anzi. L' azione dell'ossigeno sul carbono dei corpi organici non comincia ad esercitarsi se non quando l' idrogeno che v'è combinato ha subito una vera combustione, e s'è trasformato in acqua.

La combustione lenta delle Sostanze azotate è accompagnata costantemente da sviluppo d' ammoniaca; mai da sviluppo d'acido nitrico. Però in presenza degli alcali e delle terre alcaline l'azoto delle sostanze organiche subisce una vera combustione, e fra gli altri prodotti d'ossidazione formasi dell' acido nitrico.

Liebig crede che l'ossidazione dell'azoto non possa operarsi direttamente, ma sivvero mediante la combustione di grande eccesso d'idrogeno. Infatti l'azoto ha una debolissima affinità per l'ossigeno e nella combustione delle sostanze azotate esso sviluppasi allo stato libero. Se si brucia una combinazione del cianogeno nell' ossigeno puro, il carbone solo si ossida; se si fa passare del cianogeno su degli ossidi metallici scaldati a rosso, non si produce che raramente dell'ossido d'azoto, e la sua produzione ha luogo quando un eccesso di carbono si trova presente. Le esperienze di Kulmann dimostrano che il Cianogeno può produrre dell'acido nitrico solo quando si fa passare su della spugna di platino incandescente mescolato ad un eccesso di ossigeno. Secondo questo chimico l' azoto puro non possiede la facoltà di combinarsi all'ossigeno anche nelle condizioni più favorevoli. Egli non è giunto ad ossidarlo facendo agire su di esso della spugna di platino scaldata a diverse temperature, e dalle sue esperienze sembra resultare che nella combustione dell'azoto del cianogeno, il carbono di questo ne è il mediatore.

D'altra parte l'ammoniaca non può essere esposta all' azione dell' ossigeno senza che si produca un ossido d'azoto, e quindi dell' acido nitrico. Quando si fa passare del gas ammoniaco su del perossido di manganese scaldato a rosso, si ottiene una quantità abbondante di nitrato d' ammoniaca; lo stesso accade quando si fa passare un miscuglio d'ammoniaca e d'ossigeno sulla spugna di platino incandescente.

Dalla difficoltà che ha l' azoto puro di combinarsi direttamente allo ossigeno, e dalla facilità che ha invece di combinarvisi quando è allo stato d'ammoniaca, Liebig ne conclude che l'ammoniaca è la causa prima della produzione dell'acido nitrico alla superficie del globo, e le sostanze organiche ne sono i mezzi, presentando delle continue sorgenti di questo corpo.

**Azione del Cloro, del Bromo, e dell'Jodio.**

*Azione del Cloro.* — La maggior parte delle sostanze organiche sottoposte all'azione del cloro, perdono dello idrogeno e sviluppano dell'acido cloridrico. È a questa reazione che devesi attribuire la facoltà che possiede il cloro di distruggere i miasmi putridi (a) che infestano l'aria, e d'imbiancare i tessuti vegetabili.

Vi sono certe sostanze che cedono dell'idrogeno al cloro senza che questo elemento si fissi nella combinazione (Benzoina); ve ne sono altre invece che dopo essere state disidrogenate ritengono nel posto dell' idrogeno scomparso uno stesso numero d'equivalenti di cloro. Questa ultima reazione accade più spesso, ed allora si ottiene come prodotto finale un composto clorato nel quale il cloro s'è sostituito all'idrogeno che s'è sviluppato allo stato d' acido cloridrico.

(a) Vedremo in breve che questi miasmi consistono in sostanze idrogenate della natura dei fermenti.

Gay Lussac fu il primo ad osservare questa reazione. Egli s'accorse che un determinato volume di cloro assorbito dalla cera gialla era esattamente rimpiazzato da un egual volume d'acido idroclorico. Ora poichè gli elementi dell'acido idroclorico si uniscono senza condensazione, ne dovea necessariamente conseguire che la cera assorbisse per ogni volume d'idrogeno perduto, un egual volume di cloro. Dumas ripetè quest'esperienza sull'essenza di trementina ed ottenne un resultato identico; 4H essendo in questa sostanza rimpiazzati da 4 Ch, $C_{20}H_{16}$ diviene $C^{20}H^{12}Ch^4$.

Questo modo particolare d'agire del cloro è stato dipoi confermato sopra un gran numero di sostanze organiche dalle belle esperienze di Regnault, Malaguti e Laurent. Quando si mescola a poco a poco del gas idrogeno carbonato $C_2H_4$ (Gas delle Paludi) con tre volte il suo volume di cloro, e si espone il miscuglio all'azione dei raggi solari, i quattro equiv. d'idrogeno sono convertiti in acido idroclorico, e i due equiv. di carbonio reagendo su quattro equiv. di cloro formano un cloruro di carbonio liquido ($C_2Ch_4$), nel quale l'idrogeno del composto primitivo è rimpiazzato dal cloro. Questa sostituzione ha luogo nell'idrogeno carbonato senza che si formino altri prodotti intermedj; ma in altri casi quando vi sono varj equivalenti d'idrogeno questo è rimpiazzato equivalente per equivalente dal cloro, onde si formano tanti composti nei quali l'idrogeno diminuisce e il cloro aumenta in un rapporto costante. Tali sono i composti che resultano dalla azione del cloro sul liquore degli Olandesi e sull'etere cloridrico.

*Gas Oleifico e suoi derivati prodotti dall'azione del Cloro.*

Gas oleifico . . . . $C_4H_3+H$

1° Prodotto. Liquore degli Olandesi . . . $C_4H_3Ch+HCh$
2° Prodotto . . . . $C_4H_2Ch_2+HCh$
3° Prodotto . . . . $C_4H\ Ch_3+HCh$
Ultimo prodotto. Per cloruro di carbonio . $C_4\ Ch_4$

*Etere Cloridrico o Cloruro d'Etile e suoi derivati per l'azione del Cloro*

Cloruro d'Etile. . . $C^4H^5Ch$
Idem protoclorato . $C^4H^4Ch^2$
Idem biclorato. . . $C^4H^3Ch^3$
Idem triclorato. . . $C^4H^2Ch^4$
Idem quadriclorato . $C^4H\ Ch^5$
Percloruro di Carbono $C^4\ Ch^6$

L'analogia che esiste fra l'ossido di etile (Etere), e l'ossido di metile (Etere metilico) si conserva fra il Cloruro di Etile ed il Cloruro di Metile, giacchè quest'ultimo composto fornisce una serie di combinazioni cloraie analoga alla precedente quando si sottopone all'azione del gas cloro. Si giunge in tal modo a sostituire il cloro a tutto l'idrogeno del cloruro metilico, ed a formare in tal modo un Percloruro di carbonio analogo a quello che deriva dall'idrogeno carbonato $C^2H^4$ o gas delle paludi (Regnault).

Ecco la serie dei composti che ottengonsi

Cloruro di Metile. . . . $C^2H^3Ch$
D. Protoclorato . . . . $C^2H^2Ch^2$
D. Biclorato. . . . . $C^2H\ Ch^3$
Cloruro di Carbono. . $C^2\ Ch^4$

Tutti questi composti cloraii posseggono il carattere neutro dei corpi da cui derivano. Malaguti ha osservato che l'ossido d'etile può perdere due equiv. d'idrogeno ed acquistarne due di cloro, passando da $C^4H^5O$ a $C^4H^3Ch^2O$ senza che le sue proprietà essenziali sieno alterate, giacchè le sue affinità rimangono le stesse. Dumas ha rimpiazzato con del cloro la totalità dell'idrogeno dell'acido acetico ($C^4H^3O^3+HO$) convertendolo in acido cloroacetico ($C^4Ch^3O^3+HO$) senza alterarne minimamente la capacità di saturazione.

Dunque il cloro può rimpiazzare l'idrogeno in un gran numero di sostanze organiche senza cangiarne le proprietà essenziali.

*Azione del Bromo.* - Il bromo a guisa del cloro è capace di produrre dei corpi derivati per sostituzione; esso determina delle reazioni altrettanto distinte, e dà anzi più spesso origine a dei corpi cristallizzati. Si unisce anche direttamente come il cloro a certi idrogeni carbonati, come per es.

Digitized by Google

al *Gas Olefico* ed al *Cimene*.

Però la sua azione sui corpi idrogenati si prolunga meno di quella del cloro, giacchè p. es., il gas olefico mentre si converte in cloruro di carbono non produce il bromuro corrispondente.

In quanto all'iodio le sue combinazioni colle sostanze organiche sono assai meno stabili di quelle del cloro e del bromo.

**Azione degli acidi.** Le combinazioni organiche non azotate si decompongono per l'azione dell'acido solforico concentrato o anidro in due modi diversi.

1° L'acido sottrae alla combinazione dell' acqua, o dell'idrogeno e dell' ossigeno nelle proporzioni dell'acqua, mentre gli altri elementi si riuniscono in una o in più nuove combinazioni; è in questo modo che trattando l'acido ossalico coll' acido solforico si ottiene dell'acqua dell' ossido di carbono e dell'acido carbonico.

2° L'acido cede nello stesso tempo dello ossigeno al carbono della sostanza organica, donde resultano egualmente dei nuovi prodotti e dell'acido solforoso, ovvero l'acido cede dell'ossigeno allo idrogeno della sostanza organica, e si produce dell'Acido iposolforico che resta ordinariamente combinato colla sostanza organica così modificata.

Facendo agire per es. dell' acido solforico anidro su dell'acido benzoico $HO,C^{14}H^5O^3$ due equiv. d'acido solforico perdono un equivalente d'ossigeno che forma dell'acqua con un equiv. d'idrogeno dell'acido benzoico, e si ottiene un acido complesso, contenente dell'acido iposolforico e gli elementi restanti dell' acido benzoico ($2HO,C^{14}H^4O^3,S^2O^5$). Gl' idrati degli ossidi organici che fanno le funzioni di basi si decompongono cogli ossiacidi in ossido che si combina all'acido, e in acqua che divien libera.

L'idrato d'ossido di etile (Alcool), trattato coll' acido ossalico, fornisce dell'Ossalato d' ossido d' etile, e l'acqua è posta in libertà.

Gl' idracidi esercitano un'azione simile riducendo l'ossido, ne resulta in conseguenza un composto del radicale dell'ossido col radicale dell' idracido, come abbiamo già indicato.

L'acido fosforico anidro agisce ordinariamente togliendo uno o più equiv. d'acqua alle sostanze organiche che ne contengono. Gli olj essenziali e le sostanze grasse vanno specialmente soggetti a questa reazione, e i prodotti sono ordinariamente dei Carburi d'idrogeno. La Canfora delle Laurine ($C^{20}H^{16}O^2$) distillata sull'acido fosforico anidro cede due equiv. d'acqua e si trasforma in un carburo di idrogeno particolare ($C^{20}H^{14}$), che ha ricevuto il nome di Canfene.

L' acido nitrico agisce non solo sulle sostanze organiche come corpo ossidante, ma talvolta introduce anche dello azoto nella loro composizione. Ordinariamente l'idrogeno ossidato per l'azione dell'acido nitrico è rimpiazzato da un egual numero d'equivalenti d'acido ipo-azotico, di deutossido d'azoto o pure d'azoto. La Benzina $C^{12}H^6$ produce in tal modo per l'azione dell' acido nitrico due composti distinti, cioè $C^{12}H^5Az$. e $C^{12}H^5AzO^4$.

Le sostanze molto ossigenate, come gli acidi fissi (Tartrico, Citrico, Gallico, Tannico, Malico ec) e le sostanze neutre non volatili (Legnoso, Zucchero, Fecola ec. ec.) sono trasformate dallo acido nitrico in uno stesso prodotto finale, l'acido ossalico. ($C^2O^3$)

Gli acidi energici decompongono le sostanze azotate col concorso degli elementi dell'acqua. Si ottiene da un lato dell'ammoniaca che si combina all'acido, e dall'altro l' ossido di un nuovo radicale che contiene tutto il carbono della sostanza azotata. Così accade p. es. nella reazione dell'acido cloridrico sull' acido prussico, nella quale si forma del cloruro d' ammonio, e nel tempo stesso dell' acido formico, come dimostrano le seguenti equazioni

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Ac. Prussico} & = C^2AzH \\ \text{Acido Cloridrico} & = \quad HCh \\ \text{Acqua} & = \quad H^2O^2 \\ \hline & C^2AzH^5ChO^2 \end{array}\right\} \begin{array}{ll} AzH^4Ch & = \text{Cloruro d'Ammonio} \\ C^2HO^3 & = \text{Acido Formico} \\ \hline & \end{array}$$

**Azione degli alcali.** Le sostanze organiche non azotate fuse coll'idrato di potassa, si decompongono senza porre in libertà del carbono. I prodotti che si for-

mano sono gli stessi di quelli che resultano dall'azione delle sostanze ossidanti; in molti casi l'acqua è decomposta, il suo ossigeno si porta sul carbone e l'idrogeno della sostanza, mentre il suo idrogeno si sviluppa allo stato di gas, o entra in una nuova combinazione. Secondo la temperatura in cui si opera, ottiensi in ultimo luogo dell'acido ulmico, dell'acido acetico, dell'acido ossalico, ovvero soltanto dell'acido carbonico.

L'acido tartrico fuso coll'idrato di potassa fornisce dell'acetato e dell'ossalato di potassa.

Le sostanze azotate sono decomposte quando si fanno bollire con una soluzione acquosa di potassa caustica, o quando si fanno fondere con dell'idrato di potassa secco. I prodotti sono generalmente gli stessi di quelli che nascono per l'azione degli acidi energici sulle stesse sostanze. Però l'ammoniaca è posta in libertà, e gli acidi non azotati del nuovo radicale restano in combinazione colla potassa. Alcune sostanze molto ricche d'azoto non ne cedono che una porzione sotto forma d'ammoniaca la quale è rimpiazzata da dell'ossigeno, e da questo scambio ne nasce dell'acido cianico, che combinandosi alla potassa, impedisce ogni ulteriore decomposizione. Nonostante si può operare una completa decomposizione in ammoniaca ed acido carbonico, sciogliendo il residuo fuso nell'acqua e facendo bollire la soluzione. (Lieibig.)

La calce e la barite agiscono in molti casi come l'idrato di potassa. Gli acidi organici volatili si decompongono in un modo particolare quando si distillano su questi ossidi terrosi. Essi perdono gli elementi di uno o più equivalenti d'acido carbonico, che in questo stato si fissa sulle basi adoprate, e gli altri elementi restano uniti, e distillano costituendo un idrogeno carbonato o un olio ossigenato, secondo che l'acido sottoposto alla reazione contiene due o tre equivalenti d'ossigeno. Così p. es. l'acido benzoico ($C^{14}H^6O^4$) si trasforma in Benzene ($C^{12}H^6$), e l'acido salicilico ($C^{14}H^6O^6$) si trasforma in Fenole ($C^{12}H^6O$).

**Azione della spugna di platino, e del nero di platino.** L'azione di questi due agenti tende principalmente a favorire la combustione lenta di certe sostanze organiche. Quando si pone in un recipiente assai largo uno strato di alcool, e su di esso si fanno galleggiare dei vetri da orologio pieni di nero di platino, l'alcool assorbe prontamente l'ossigeno atmosferico e si acidifica.

Lo spirito pirolegnoso resiste assai più dell'alcool a questa ossidazione che si effettua per mezzo del platino, ma nonostante non tarda a trasformarsi in acido formico.

Cahours ha osservato che scaldando il nero di platino e versandovi sopra a goccia a goccia dell'olio di patate in quantità sufficiente da imbeverlo interamente, questo si converte in acido valerianico.

Da ciò apparisce che il nero di platino converte gli alcool nei loro acidi corrispondenti.

| | | |
|---|---|---|
| Spirito pirolegnoso o Alcool Metilico | $C^2H^4O^2$. . . . | $C^2H^2O^4$=Acido Formico |
| Alcool Etilico . . . . . | $C^4H^6O^2$. . . . | $C^4H^4O^4$=Acido Acetico |
| Olio di Patate o Alcool Amilico . | $C^{12}H^{12}O^2$ . . . | $C^{10}H^{10}O^4$=Acido Valerianico |

Millon e Reisel hanno osservato, che se in un apparecchio convenientemente disposto, si fa arrivare dell'ossigeno su di un miscuglio intimo di spugna di platino e di sostanza organica, si ottengono delle vere combustioni a delle temperature poco elevate. A 160° p. es. l'acido tartrico e lo zucchero forniscono già dell'acqua e dell'acido carbonico.

La pomice ed il carbone di legno hanno un'azione simile a quella del platino, ma assai meno sviluppata.

Questi fenomeni rimarchevolissimi, devono riferirsi alla classe di quelli che Berzelius ha distinti col nome di *Catalittici*; sembra però probabile che la porosità dei corpi che determinano l'azione, e quindi la condensazione dei gas v'abbiano assai parte.

**Azione dei Fermenti.** Diverse sostanze organiche si trasformano talvolta in composti di una costituzione più sem-



Digitized by Google

plice sotto l'influenza di certi corpi organici, che non cedono nè tolgono alcuno elemento alla sostanza in decomposizione. Sono questi i così detti *Fermenti*, e le decomposizioni che inducono prendono il nome di *Fermentazioni*.

L'esempio più luminoso di questo genere di trasformazioni ci è offerto dallo zucchero, il quale disciolto nell'acqua ed abbandonato al riposo insieme ad un fermento, non tarda a decomporsi; le sue molecole si aggruppano in modo da formare delle nuove combinazioni più semplici, cioè l'alcool e l'acido carbonico, composti nei quali le parti costituenti sono tenute unite da una forza assai più grande che nello zucchero, la quale si oppone alla ulteriore loro trasformazione per l'effetto del fermento.

La fermentazione per la quale il succo dell'uva acquista le proprietà alcooliche, e si trasforma in vino, non è che il resultato di questa decomposizione che effettuasi nella sua parte zuccherina sotto l'influenza di un fermento che naturalmente l'accompagna.

Vediamo adesso qual'è la natura dei Fermenti. Tutti i principj quaternarj azotati formanti parte dell'organismo animale o vegetabile sono capaci di provocare le fermentazioni. L'albumina, la fibrina, la caseina sono in questo caso, ma qualunque altro principio immediato azotato fornito di organizzazione, distaccato dal corpo vivente è capace di produrre lo stesso effetto.

I fermenti hanno bisogno per agire della influenza dell'ossigeno atmosferico; nel vuoto o in un gas non ossigenato le fermentazioni non accadono. Gay-Lussac ha provato questo principio esperimentando sul succo dell'uva. Egli ha introdotto dei grani d'uva intatti in una provetta rovesciata sul mercurio e piena di acido carbonico. Dopo aver fatto sortire questo gas in modo da non lasciare sui grani d'uva la minima traccia d'aria, li ha schiacciati con una bacchetta di vetro. Il sugo s'è in tal modo conservato senza la minima alterazione, ma quando v'ha fatto giungere una sola bolla d'aria, la fermentazione vi s'è stabilita prontamente; esso è divenuto torbo, ha depositato una sostanza giallastra, ed ha sviluppato del gas. È chiaro che l'azione dell'ossigeno si esercita soltanto sul fermento, giacchè lo zucchero si trasforma in alcool ed in acido carbonico, senza acquistare nè cedere alcuno elemento. La sostanza azotata contenuta nei grani d'uva diviene realmente un fermento, solo dopo aver subito l'azione dell'ossigeno; lo stesso deve dirsi della fibrina, dell'albumina, della caseina e di tutte le altre sostanze capaci di provocare la fermentazione. Queste sostanze sono inerti fintanto che sono fresche e non hanno risentito l'azione dello ossigeno atmosferico.

L'azione dell'ossigeno su queste sostanze consiste nel porle in stato di lenta decomposizione, per cui sviluppano dell'acido carbonico e de' gas fetidi. In tale stato le loro molecole sono in un continuo movimento, e la loro azione sulle sostanze capaci di fermentare consiste nel comunicar loro questo moto o disequilibrio molecolare.

Laplace e Berthollet avevano stabilito il principio « *che una molecola essendo* « *posta in moto da una forza qualunque,* « *può comunicare questo movimento ad un* « *altra molecola situata a contatto.* » Questa legge di meccanica, l'applicazione della quale ai fenomeni chimici non era stata da essi dimostrata coll'esperienza, deve oggi considerarsi verificata nei fenomeni di cui discorriamo.

Da ciò s'intende come la più piccola quantità d'un fermento può essere capace di produrre la fermentazione di una gran massa. Il movimento delle sue molecole si propaga da ogni lato, ogni sua particella diventa come un centro di vibrazione intorno a cui formansi tanti altri centri animati dalla stessa forza, i quali vanno così moltiplicandosi all'infinito. Un esempio rimarchevole di questa proprietà dei fermenti ci è offerto dall'azione terribile che esercitano le così dette punture anatomiche. In queste punture accade ordinariamente che il ferro delle dissezioni cadaveriche inocula nel sangue qualche particella in stato di putrefazione, la quale è sufficiente a porre questo fluido vitale in uno stato di completa alterazione.

I veleni che si formano in certe malattie come nel vajolo, nella peste, nella sifilide, nella idrofobia sembrano agire nello stesso modo. Gli elementi del sangue danno origine in questi casi a dei prodotti di natura particolare, che posti in contatto col sangue di un uomo sano vi

determinano una decomposizione identica a quella che subiscono essi stessi. La malattia si comunica, e il suo principio sembra riprodursi come per seme.

I miasmi, non sono che dei fermenti o delle sostanze organiche putride in sospensione nell' aria, che introduconsi nel sangue per le vie polmonari.

Le sostanze azotate capaci di convertirsi in fermenti, richiedono per agire una temperatura di 20 o 25 gradi e la presenza di una certa quantità d'acqua. Una temperatura troppo bassa o troppo alta, e lo stato di perfetta disseccazione dei corpi, impediscono ogni fermentazione. Vi sono inoltre alcune sostanze che agiscono nello stesso senso, come p. es. l' alcool, gli acidi, i sali mercuriali, diversi altri sali metallici, l'acido solforoso, il cloro, l'iodio, il bromo, le sostanze aromatiche, gli olj volatili, e specialmente gli olj empireumatici.

Digitized by Google

Digitized by Google

# CHIMICA ORGANICA

## STORIA

## DEI CORPI ORGANICI

## PARTE I.

### *DEI RADICALI COMPOSTI*

### CLASSE PRIMA

*Radicali Composti reali*

**Cianogeno=Cy. $C^2Az$=2vol.**

| | |
|---|---|
| C. | 46,34 |
| Az. | 53,66 |
| | 100,00 |

Questo radicale composto è stato scoperto da Gay-Lussac nel 1815. La sua scoperta è una delle più belle e più feconde della Chimica moderna.

È un gas senza colore, di odor forte e penetrante, che stimola vivamente gli occhi e l'odorato; sotto una pressione di tre o quattro atmosfere si condensa in un liquido incoloro; è solubilissimo nell'acqua e più nell'alcool. È infiammabile e brucia con fiamma azzurra, in qualche punto porporina: i prodotti della sua combustione sono l'acido carbonico e l'azoto. Il suo peso specifico è di 1,8064. È composto di carbono e d'azoto nelle seguenti proporzioni da cui si deduce la formola $C^2Az$. L'analisi del Cianogeno si opera per mezzo dell'eudiometro a mercurio, ovvero colla combustione del cianuro di mercurio mediante l'ossido di rame.

Il Cianogeno si combina all'ossigeno e all'idrogeno formando un'ossiacido ed un idracido, si unisce ai metalli formando delle combinazioni analoghe ai sali alcoidi, decompone gli ossidi alcalini formando un Cianato ed un Cianuro: ha dunque le più strette analogie col cloro, bromo e gli altri alogeni.

La sua soluzione acquosa è affatto incolora quando è preparata di recente, ma

Digitized by Google

dopo alcuni giorni si colorisce a poco a poco, prima di giallo, poi di bruno che diviene successivamente più cupo; e infine lascia precipitare una sostanza fioccosa, bruna, che Pelouze e Richardson hanno trovato composta di due equiv. di cianogeno ed uno di acqua. $2C^2Az+HO$. Allora il liquido non contiene più cianogeno, ma invece dell'acido carbonico, dell'acido cianidrico, dell'ammoniaca, dell'urea, e dell'ossalato di ammoniaca. Questa decomposizione è molto favorita dall'influenza della luce, ed anche dall'aggiunta di una piccola quantità d'ammoniaca o di un alcali qualunque. I varj prodotti che ne resultano, provengono dalla decomposizione simultanea del cianogeno e dell'acqua della soluzione.

Il Cianogeno non esiste allo stato libero in natura, ma si forma in diverse circostanze, e specialmente quando si riscalda una sostanza organica azotata in presenza della potassa caustica o del suo carbonato. Se la temperatura non è molto alta, l'azoto della sostanza organica si sviluppa allo stato d'ammoniaca; quando invece la calcinazione si fa al calor rosso si forma costantemente del cianogeno, il quale si unisce al potassio, che il carbone della sostanza organica ha ridotto allo stato metallico. La formazione del cianogeno in queste circostanze è dovuta all'azione dell'ammoniaca sul carbone, giacchè facendo passare del gas ammoniaco su dei carboni ardenti si ottiene gas idrogeno e cianuro di ammonio.

Il Cianogeno si produce ancora riscaldando fortemente un miscuglio di carbone e di potassa all'aria libera, ovvero in una corrente di gas azoto umido. La quantità di cianuro di potassio che ottiensi, è tanto maggiore, quanto più elevata è la temperatura a cui si espone il miscuglio.

Secondo Wochler la presenza della umidità è indispensabile alla produzione del cianogeno nella reazione dell'azoto sul carbone, e ciò perchè essa permette la formazione dell'ammoniaca, la quale reagendo sul carbone rovente si trasforma in cianogeno.

Il Cianogeno si ottiene ordinariamente decomponendo in una piccola storta il cianuro di mercurio ad un leggiero calore, e raccogliendo sul mercurio il gas che si sviluppa. Il Cianogeno si separa dal mercurio, come avviene per l'ossigeno quando si scalda il precipitato rosso. Il mercurio si condensa nel collo della storta.

Kemp ha proposto recentemente un metodo più economico. Consiste nel riscaldare in una storta di vetro un miscuglio di due parti di prussiato di potassa ben secco (cianoferruro di potassio) con tre di sublimato corrosivo. Il cianuro di potassio e il cloruro di mercurio si decompongono reciprocamente producendo cloruro di potassio e cianuro di mercurio. Quest'ultimo si decompone come nel caso precedente, sviluppando il cianogeno, e nella storta rimane un miscuglio di cloruro di potassio e di cianuro di ferro.

## *Stati isomerici del Cianogeno*

Il Cianogeno oltre lo stato di cui abbiamo descritto i caratteri, ne presenta due altri ben distinti. Uno di questi è gassoso, l'altro è solido: il primo è distinto col nome di *Metacianogeno*, il secondo con quello di *Paracianogeno*.

**Metacianogeno.** Questo stato isomerico del Cianogeno è stato segnalato da Thaulow, il quale l'ha ottenuto riscaldando gradatamente in una storta del cianuro d'argento.

Questo composto diventa di color bruno, poi si fonde, si annerisce, comincia a bollire, ed in fine produce il fenomeno della folgorazione come si osserva anche col blù di Prussia. Questa apparizione luminosa è accompagnata da un abbondante sviluppo di gas, e dalla formazione del Paracianogeno che resta nella storta allo stato di paracianuro d'argento. Il gas che si sviluppa in tale esperienza costituisce il Metacianogeno, ed ha esattamente la stessa densità e la stessa composizione del Cianogeno; non di meno il suo odore è ben diverso e molto più irritante: respirando dell'aria mescolata ad un po' di questo gas si prova un senso di malessere generale, ed eccitamento al vomito.

Il Metacianogeno si liquefà a —4° all'ordinaria pressione; si scioglie abbondantemente nell'acqua, e la sua soluzione dà segni di acidità, e si scompone facilmente

depositando del Paracianogeno; le sue reazioni secondo Thaulow sono molto diverse da quelle che possiede una soluzione acquosa di cianogeno.

**Paracianogeno**. È stato scoperto da Johnston. Si forma tutte le volte che si riscalda il cianogeno ad un'alta temperatura, ond'è che la sua formazione accompagna sempre la decomposizione de' cianuri per mezzo del calore.

Nella preparazione del cianogeno per mezzo del cianuro di mercurio, il Paracianogeno resta nella storta sotto forma di residuo nero.

Per ottenerlo allo stato puro si usa di calcinare il precipitato bruno che si forma nella soluzione acquosa del cianogeno. Si può anche preparare trattando con acido azotico debole il paracianuro d'argento ottenuto col riscaldamento del cianuro d'argento. Spener ha proposto un metodo che sembra migliore dei precedenti. Consiste nel far passare del cloro attraverso una soluzione acquosa di cianuro di potassio. Durante l'operazione il liquido si riscalda fortemente, diventa di color bruno e deposita del Paracianogeno. Il Paracianogeno è una polvere brunocupa insolubile nell'acqua, solubile nell'acido solforico. L'acido nitrico lo scioglie trasformandolo in una sostanza gialla che si precipita coll'affusione dell'acqua, e che Johnston considera come *Acido Paracianico*, ma le proprietà e la composizione di questo acido non sono state ancora studiate.

## *Combinazioni del Cianogeno coll' Ossigeno.*

Si conoscono tre combinazioni del Cianogeno coll'ossigeno, cioè gli *Acidi Cianico*, *Fulminico* e *Cianurico*.

Questi tre composti sono isomerici, contengono gli stessi elementi nello stesso rapporto, ma differiscono fra loro per non contenere lo stesso numero di elementi. Infatti la loro composizione può essere rappresentata dalle formole seguenti:

Acido Cianico . . $=CyO=C^2AzO$
Acido Fulminico . $=Cy^2O^2=C^4Az^2O^2$
Acido Cianurico . $=Cy^3O^3=C^6Az^3O^3$

Da ciò è chiaro che questi tre acidi differiscono per lo stato di condensazione della rispettiva loro molecola composta; questa essendo nell'acido cianurico tripla che nell'acido cianico; e doppia, rapporto allo stesso acido, nell'acido fulminico.

**Acido Cianico**. — $CyO=C^2AzO$. Non esiste mai allo stato anidro, ma contiene sempre un equivalente di acqua basica. Perciò la sua formola reale è $HO,C^2AzO$.

Quest'Acido è stato scoperto da Woehler. È un liquido trasparente, volatissimo, di un odore simile a quello dell'acido acetico. È causticissimo, ed una goccia sola versata sulla pelle vi produce presso a poco l'effetto d'una bruciatura. È solubile nell'acqua e la sua soluzione arrossa il tornasole: sciolto si decompone prontamente in bicarbonato di ammoniaca. Questa decomposizione si opera col concorso di due equivalenti di acqua. Infatti

$$HO,C^2AzO+2HO=2CO^2+AzH^3$$

Per questo motivo l'acido cianico non può essere preparato colla decomposizione dei cianati per mezzo di un acido, facendo questo entrare nella reazione un numero vario di equivalenti d'acqua, in virtù dei quali ha luogo un abbondante sviluppo d'acido carbonico, e la formazione nel liquido di un sale ammoniacale, come se la reazione si operasse sul bicarbonato di ammoniaca.

L'Acido Cianico abbandonato a se stesso subisce un'altra specie di alterazione; si riscalda spontaneamente a poco a poco e si converte in un corpo bianco solido che ha la stessa composizione in centesimi dell'acido Cianico. Questa sostanza è distinta col nome di *Ciamelide*.

L'Acido Cianico è uno dei prodotti più frequenti della decomposizione delle sostanze azotate.

Si produce ancora quando si fa passare una corrente di cianogeno su del carbonato di potassa arroventato, ovvero in una soluzione alcalina, e quando si calcinano varj composti di cianogeno in contatto dell'aria o con del nitrato di potassa o del perossido di manganese.

In tutte queste circostanze, l'acido Cianico si ottiene allo stato di cianato, e

poichè i cianati non possono offrircelo allo stato libero, si ricorre ad un'altro metodo per ottenerlo. Questo consiste nella distillazione dell'acido cianurico, avendo cura di raccogliere il prodotto in un recipiente circondato di ghiaccio. Il calore distrugge la forza che tiene uniti gli elementi dell'acido cianurico nel loro ordinario stato di condensazione, in modo, che ogni equivalente di quest'acido si risolve in tre equivalenti d'acido cianico. Infatti

1 equiv. d'Acido Cianurico
$=C^6Az^3O^3+3HO=3C^2AzO+HO$

**Acido Fulminico** $Cy^2O^2=C^4Az^2O^2$ Quest'acido non esiste mai allo stato libero; non si è giunti finora a separarlo dalle basi alle quali si unisce. Quando si tenta di separarvelo per mezzo di un'acido più forte, si decompone in acido cianidrico e in varj altri prodotti.

La sua esistenza fu riconosciuta da Liebig e Gay-Lussac, nelle polveri fulminanti d'argento e di mercurio.

La mobilità de' suoi elementi è così grande che i suoi sali (I Fulminati) hanno la proprietà di detonare colla percussione o col riscaldamento.

I Fulminati contengono sempre due equiv. di base; perciò l'acido fulminico è considerato come un'acido bibasico, e supposto che potesse isolarsi, il suo idrato avrebbe una composizione espressa dalla formola $2HO,C^4Az^2O^2$.

L'Acido Fulminico si forma quando si tratta il nitrato d'argento o di mercurio con un miscuglio d'acido nitrico e d'alcool. Il liquido portato alla ebullizione lascia bentosto precipitare l'acido fulminico in combinazione cogli ossidi d'argento o di mercurio, cioè allo stato di fulminato.

L'acido nitrico in presenza dell'alcool dà origine a molti prodotti; cioè l'acido nitroso, l'aldeide, l'acido formico, e l'acido ossalico; ma l'acido fulminico non ha origine che dalla reazione dell'acido nitroso sull'etere contenuto nell'alcool. Infatti due equiv. d'acido nitroso reagendo sopra un'equivalente d'etere, producono un equiv. d'acido fulminico e cinque equiv. d'acqua, come dimostrano le formole seguenti.

2 equiv. d'Acido Nitroso.= $Az^2\ O^6$ } $C^4Az^2\ O^2$= 1 equiv. d'Ac. Fulminico
1 equiv. d'Etere . . .=$C^4\ H^5O$ } $H^5O^5$= 5 equiv. d'Acqua.

$C^4Az^2H^5O^7=C^4Az^2H^5O^7$

**Acido Cianurico**=$C^6Az^3O^3=Cy^3O^3$ Quest'acido fu scoperto da Scheele. Non esiste mai allo stato anidro, ma sempre combinato a tre equiv. di acqua o a tre equiv. di base metallica. esso è dunque un'acido tribasico.

È incoloro e inodoro, ha un sapore leggiero, arrossa debolmente il tornasole; è poco solubile a freddo e si scioglie in 24 parti d'acqua bollente. I cristalli che ottengonsi dalla sua soluzione acquosa hanno la forma di prismi obliqui a base romba. Contengono quattro equiv. d'acqua di cristallizzazione ($3HO,Cy^3O^3+4Aq$), che abbandonano coll'esposizione all'aria, anche all'ordinaria temperatura, e molto più prontamente col riscaldamento, e allora cadono in polvere. A 100° l'Acido Cianurico è perfettamente secco e non contiene che i tre equivalenti d'acqua basica. Si può ottenere cristallizzato senza acqua di cristallizzazione, col raffreddamento della sua soluzione nell'acido nitrico o idroclorico concentrata e bollente. In questo stato cristallizza in prismi quadrilateri obliqui a sommità diedre.

Il calore lo decompone in tre equivalenti d'acido cianico; gli acidi energici lo disciolgono, ma con una prolungata ebullizione lo decompongono in acido carbonico e ammoniaca.

Allo stato d'idrato senz'acqua di cristallizzazione, si trasforma spontaneamente e in assai breve tempo in una massa bianca e dura simile alla porcellana, a cui è stato dato il nome di *Ciamelide* o di *Acido Cianurico insolubile*, atteso la sua insolubilità nell'acqua, nell'alcool, e nell'etere. Questa sostanza si scioglie negli alcali caustici decomponendosi in ammoniaca, cianato e cianurato alcalini; si scioglie pure nello acido solforico concentrato, ma la sua soluzione in quest'acido si decompone coll'ajuto del calore e col concorso di due equiv. d'acqua, in acido carbonico ed ammoniaca. Colla distillazione secca il ciamelí-

de si trasforma in acido cianico idrato. Queste due ultime decomposizioni del ciamelide, si spiegano facilmente supponendo a questo corpo la stessa composizione dell'acido cianurico.

L'Acido Cianurico si forma in un gran numero di circostanze, come nella decomposizione del cloruro di cianogeno in contatto dell'acqua, e in quella dei cianati cogli acidi allungati; nella distillazione degli acidi e delle basi sui *Melame, l'Amelide, la Melamina e l'Ammellina.* — Ordinariamente si prepara riscaldando l'urea al di là del suo punto di fusione, fino a trasformarla completamente in una massa secca, bianca o bianco-grigiastra. Allora si scioglie nell'acido solforico concentrato, e si tratta goccia a goccia con acido nitrico, finchè la soluzione sia completamente scolorata, e vi si aggiunge un egual volume di acqua. Col raffreddamento si ottengono dei cristalli d'acido cianurico puro.

Tre equiv. d'urea contengono gli elementi di un equiv. d'acido cianurico e di tre d'ammoniaca. Col riscaldamento essa perde tutta l'ammoniaca, e l'acido cianurico rimane solo allo stato d'idrato.

## *Sali degli Acidi Cianico, Fulminico e Cianurico*

**Cianati.** — L'Acido Cianico non richiede che un equivalente di base per costituire dei sali neutri. Sono questi caratterizzati dalla singolare decomposizione che soffrono quando sono trattati cogli acidi. L'acido cianico appena reso libero si trasforma prontamente in bicarbonato d'ammoniaca, che è decomposto con viva effervescenza dall'acido aggiunto, onde ne resulta un sale ammoniacale.

I principali Cianati sono i seguenti:

Cianato d'Ammoniaca. $AzH^4O,CyO$
Cianato di Barite. . . $BaO,CyO$
Cianato Potassa. . . . $KO,CyO$
Cianato Piombo. . . . $PbO,CyO$
Cianato d'Argento. . . $AgO,CyO$

I Cianati alcalini sono solubili, e le loro soluzioni acquose, ad eccezione di quella del cianato d'ammoniaca, si decompongono in ammoniaca e in carbonati per mezzo di una prolungata ebullizione. I cianati di piombo e d'argento sono insolubili, e ottengonsi per doppia decomposizione. Fra i cianati, quello d'ammoniaca è il più importante, atteso che quando si evapora a caldo la sua soluzione acquosa, si trasforma in un composto isomerico che si produce nell'economia animale e vi compie un ufficio importante. Questo composto è l'Urea.

**Urea.** — Questa sostanza ha una composizione identica al cianato d'ammoniaca infatti contiene

$$C^2O^2Az^2H^4=Az,H^4O,C^2Az,O$$

possiede delle proprietà basiche distinte; perciò bisogna ammettere che la sua costituzione sia diversa da quella del cianato di ammoniaca e che non contenga dell'ossido d'ammonio, ma sivvero dell'idramide combinato agli altri suoi elementi. Allora la sua composizione dovrebbe essere espressa dalla formola

$$C^2AzHO^2,AzH^3$$

Esiste nell'orina, ove fu scoperta da Rouelle giovine; Fourcroy e Vauquelin ne studiarono le proprietà. Woehler fu il primo che la ottenne artificialmente. È il primo prodotto dell'organismo animale che il chimico è giunto a riprodurre.

L'Urea si combina alla maggior parte degli acidi, e in queste combinazioni fa l'ufficio di base.

Per ottenerla dall'orina si evapora questo liquido fresco a un dolce calore, avendo cura di non farlo bollire. Se ne saggiano di quando in quando delle piccole porzioni per conoscere se è abbastanza concentrata, perchè in tal caso si rappiglia in massa densa e cristallina quando si tratta con dell'acido nitrico della densità di 1,42. Giunti a questo punto si aggiunge al liquido il suo volume d'acido nitrico, si agita il miscuglio, e s'immerge in un bagno di ghiaccio. Si raccolgono i cristalli di nitrato d'urea che si precipitano, si lavano con dell'acqua a 0°, si sgocciolano e si comprimono fra della carta sugante. Avendoli così separati dalle sostanze estranee che vi aderivano, si sciolgono nuovamente nell'acqua, si fa digerire la soluzione con del carbone animale e vi si aggiunge del carbonato di potassa in quantità sufficiente per separarne l'acido nitrico, si evapora il liquido a un dolce calore quasi a secchezza, si tratta il residuo con dell'alcool purissimo

che scioglie soltanto l'urea, si concentra la soluzione alcoolica, e l'urea cristallizza. Per ottenerla artificialmente il miglior processo è il seguente. Si prende una parte di ferro cianuro di potassio, si polverizza esattamente, si dissecca a moderato calore, e si mescola con quattro parti di perossido di manganese polverizzato. Si calcina il miscuglio sopra una lamina di ferro arroventata, agitandolo continuamente con una bacchetta di ferro. Il miscuglio brucia assai vivamente, e quando comincia a fondersi si ritira dal fuoco e si lissivia con acqua stillata. Il cianato di potassa formatosi vi si discioglie. Allora si aggiunge alla soluzione del solfato d'ammoniaca in piccolo eccesso. Accade una doppia decomposizione; si forma cianato d'ammoniaca e solfato di potassa. Si evapora a secchezza la soluzione de'due sali per mezzo del bagno maria, perchè un calore troppo forte decomporrebbe il cianato d'ammoniaca. Si riprende il residuo coll'alcool; questo veicolo scioglie soltanto il cianato d'ammoniaca, il quale cristallizza per evaporazione spontanea in bei prismi bianchi e trasparenti.

L'Urea è solubile nel suo peso d'acqua fredda, e in tutte le proporzioni nell'acqua bollente; in 4 a 5 parti d'alcool freddo, e in due d'alcool bollente. La sua soluzione acquosa ha un sapor fresco, simile a quello del nitro, irritante ed amaro. È senz'azione sul tornasole, si fonde a 120°, e ad una temperatura maggiore si decompone in ammoniaca, cianato d'ammoniaca, e acido cianurico solido. A freddo gli alcali non l'alterano, ma fusa cogli alcali idrati s'impadronisce dell'acqua che contengono, e si converte in acido carbonico ed ammoniaca. Infatti

$$C^2Az.^2H^4O^2+2HO=C^2O^4+Az^2H^6.$$

L'Urea si combina a diversi acidi formando dei sali cristallizzabili, come sono per es. il nitrato e l'ossalato. La soluzione acquosa d'urea fatta bollire con quella di varj sali, come p. es. il nitrato d'argento e l'acetato di piombo, dà luogo ad una doppia decomposizione per la quale si produce da un lato nitrato o acetato d'ammoniaca dall'altro cianato d'argento o di piombo.

**Fulminati.** — I Fulminati contengono due equiv. di base fissa, come i sali neutri, o un equiv. di base fissa ed uno di acqua, e questi posseggono una reazione acida. I due equiv. di base fissa possono essere costituiti da due equiv. d'ossido dello stesso metallo, ovvero da due equiv. d'ossido di metalli diversi.

Il quadro seguente rappresenta la composizione dei Fulminati.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fulminati neutri | $2MO,Cy^2O^2$ | Fulminato di Mercurio | $=2HgO,Cy^2O^2$ |
| | | Fulminato d'Argento | $=2AgO,Cy^2O^2$ |
| | | Detto di Rame | $=2CuO,Cy^2O^2$ |
| | | Detto di Zinco | $=2ZnO,Cy^2O^2$ |
| Fulminati acidi | $HO,MO,Cy^2O^2$ | Fulminato acido di Zinco | $=ZnO,HO,Cy^2O^2$ |
| Fulminati doppj | $MO,mO,Cy^2O^2$ | Fulm. di Rame d'Argen. | $=CuO,AgO,Cy^2O^2$ |
| | | Ful. di Barite e di Zinco | $=BaO,ZnO,Cy^2O^2$ |

I Fulminati a due equivalenti di base alcalina non esistono; i Fulminati alcalini contengono sempre un equiv. d'ossido alcalino ed un equiv. d'un ossido metallico facilmente riducibile. Quando si trattano con un alcali i fulminati della prima classe, cioè a due equiv. d'ossido facilmente riducibile, la metà sola dell'ossido è rimpiazzata dall'alcali.

Il più importante tra i Fulminati è il *Fulminato neutro di Mercurio* — Questo sale si decompone colla percussione producendo una violenta detonazione; perciò è applicato nella fabbrica dei fulminanti per le armi a fuoco.

Si prepara sciogliendo una parte di mercurio in 12 parti d'acido nitrico della densità di 1,36, e aggiungendo a poco a poco 11 parti d'alcool a 80°. Si riscalda il miscuglio a bagno maria. In pochi istanti

si determina una viva reazione; ha luogo un abbondante sviluppo di vapori bianchi d'acido nitrico, d'alcool e d'etere nitroso; il fulminato di mercurio si precipita misto a delle particelle di mercurio metallico, da cui si libera sciogliendolo nell'acqua e facendolo cristallizzare dalla sua soluzione. Si ottiene allora in aghi fini, bianchi e setosi.

**Cianurati.** — I Cianurati contengono tre equivalenti di base, costituiti ora in totalità da degli ossidi metallici, ed ora da degli ossidi metallici e dall'acqua.

I Cianurati a tre equivalenti di base alcalina non esistono; gli alcali formano coll' acido cianurico solo due generi di sali, cioè ad un equiv. d'alcali e due di acqua, e a due equiv. d'alcali ed uno di acqua.

Le formole esprimenti la composizione dei cianurati sono le seguenti:

| | |
|---|---|
| Cianurati acidi ad un equiv. di base fissa. $2HO,MO,Cy^3O^3$ | Cianurato acido di potassa. |
| Cianurati acidi a due equiv. di base fissa. $HO,2MO,Cy^3O^3$ | Cianurato di potassa. Cianurato acido d'argento. |
| Cianurati neutri $3MO, Cy^3O^3$ | Cianurato neutro d'Argento. |

## *Combinazione del Cianogeno collo Idrogeno*

Il Cianogeno si combina ad un solo equiv. d'idrogeno e forma l'

**Acido idrocianico, Cianidrico o prussico** $H,C^2Az=H,Cy$. — Quest'acido fu scoperto da Scheele, ma Gay-Lussac ne ha fatto conoscere le proprietà e la composizione.

Si trova in natura già formato nelle foglie del *Lauro Ceraso* (Prunus Lauro-Cerasus), nelle *Mandorle amare* (Amigdalus Communis), nelle mandorle, nelle foglie e nei fiori del *Pesco* (Amigdalus Persica).

Si forma in un gran numero di operazioni chimiche, come nella distillazione delle sostanze animali e vegetabili azotate, e in maggiore abbondanza nella loro calcinazione colla soda o la potassa. È uno dei prodotti costanti dell'azione dell'acido nitrico sulle sostanze organiche azotate e di quella del gas ammoniaco sul carbone incandescente. L'Amigdalina (1) lo fornisce in abbondanza sotto l' azione di un fermento particolare distinto col nome di Diastasi; anzi è questa la sua origine nelle piante in cui si riscontra.

L'acido Cianidrico è un liquido limpido all'ordinaria temperatura, della densità di 0,6967 a 18°, a —15 si rappiglia in una massa fibrosa solida, bolle a 26°,5, si mescola in ogni proporzione all'acqua, all'alcool e all'etere. La densità del suo vapore è di 0,9476=4. vol. Arrossa appena il tornasole, s'infiamma facilmente e brucia con fiamma bianca vivissima; ha un odore soffocante particolare, penetrantissimo, analogo a quello delle mandorle amare. È uno de' più violenti veleni che si conoscano, e una sola goccia introdotta nella gola di un cane lo uccide instantaneamente. Il suo vapore è egualmente mortale a respirarsi. I suoi migliori antidoti sono l'ammoniaca o una soluzione acquosa di cloro.

Abbandonato a se stesso allo stato puro si decompone, specialmente sotto l'influenza della luce; i prodotti di questa alterazione sono l'ammoniaca ed un precipitato bruno di natura incognita.

In presenza dell'acqua, gli acidi minerali concentrati lo decompongono rapidamente in ammoniaca, che si combina all' acido impiegato, ed in acido formico. Infatti tre equiv. d'acqua ed uno di acido idrocianico contengono gli elementi di un equiv. di formiato d'ammoniaca.

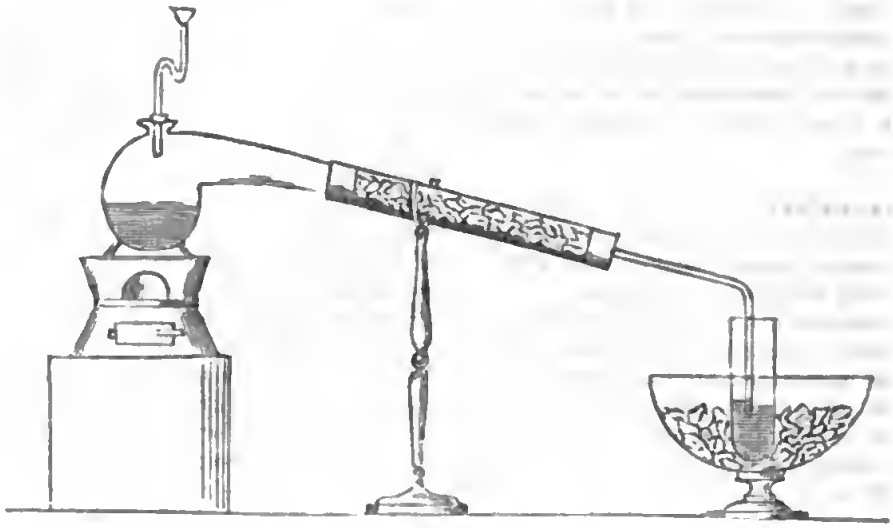
| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 eq. d'acido Idrocianico | $=C^2Az,H$ | $C^2\ H\ O^3$ | =1 eq. d'acido Formico. |
| 3 eq. d'Acqua | $=H^3O^3$ | $AzH^3$ | =1 eq. d'Ammoniaca |

$$C^2AzH^4O^3=C^2AzH^4O^2$$

Il potassio scaldato nel vapore d'acido idrocianico si trasforma in cianuro di potassio, sviluppando l'idrogeno dello acido.

(1) L'Amigdalina è un principio immediato vegetabile che si riscontra nelle Mandorle amare.

16



La calce e la baryte lo assorbono sviluppando parimente dell'idrogeno, e si convertono parte in cianuri e parte in cianati. Il cloro lo decompone impadronendosi del suo idrogeno.

L'acido idrocianico può ottenersi con varj processi. Il migliore per ottenerlo anidro consiste nel riscaldare in una piccola storta un miscuglio di cianuro di mercurio e d'acido cloridrico. Accade una doppia decomposizione, il cloruro di mercurio resta nella storta, e l'acido idrocianico si sviluppa in forma di vapore accompagnato da un po' di vapore acquoso e d'acido cloridrico. Per ispogliarlo di queste impurità si fa comunicare il collo dello stortino con un lungo tubo di cui la metà è piena di frammenti di marmo e l'altra di frammenti di cloruro di calcio. Il marmo assorbe l'acido cloridrico, il cloruro di calcio l'acqua, e l'acido idrocianico distilla allo stato puro in una provetta circondata di neve. (V. fig. 16)

Un mezzo più economico consiste nel decomporre 15 parti di ferrocianuro di potassio ben polverizzato, con 9 parti d'acido solforico e 9 parti d'acqua. Si raccoglie il prodotto su del cloruro di calcio. Volendo servirsi di questo processo per ottenere dell'acido cianidrico allungato, atto agli usi medicinali, basta raccogliere il prodotto della distillazione in una quantità d'acqua proporzionale al grado di concentrazione che vuolsi ottenere.

## *Combinazione del Cianogeno collo Zolfo*

**Solfuro di Cianogeno.** — Il solfuro di cianogeno consiste nel precipitato giallo che si forma, saturando di cloro la soluzione concentrata d'un solfocianuro metallico solubile. Liebig gli assegna la seguente composizione $C^2AzS^2$.

Berzelius considera i solfocianuri metallici come combinazioni nelle quali il bisolfuro di cianogeno funziona come il cianogeno nei cianuri. Egli ripone il solfuro di cianogeno fra i radicali organici assegnandogli il nome di *Solfocianogeno*. Agisce di fatto come il cianogeno, e si combina all'idrogeno costituendo un idracido che reagendo sugli ossidi metallici produce i *solfocianuri*.

**Acido Solfocianidrico** $H,C^2AzS^2$ — Si riscontra nell'acqua stillata sui semi delle crucifere, nella saliva umana e di alcuni altri mammiferi.

È un liquido incoloro, di sapore acido, che si decompone facilmente pel contatto dell'aria. Non esiste mai allo stato anidro, ed ha la proprietà di colorire in rosso di sangue le soluzioni di sesquiossido di ferro, scoprendone in tal modo le più piccole tracce. Si prepara decomponendo il solfocianuro di piombo basico con acido sol-

Digitized by Google

forico allungato, avendo cura di lasciare nel liquido un eccesso di piombo che si toglie in seguito con dell'idrogeno solforato.

I **Solfocianuri** solubili ottengonsi, sia trattando direttamente gli ossidi coll' acido solfocianidrico, sia fondendo insieme i cianuri solubili e lo zolfo, ovvero calcinando i cianuri insolubili coi solfuri alcalini. I Solfocianuri insolubili ottengonsi per doppia decomposizione.

**Acido Persolfocianidrico.** = $H,CyS^3$. — È un prodotto della decomposizione dell'acido solfocianidrico.

Si ottiene scaldando, in una storta fino alla fusione, del solfocianuro di potassio in una corrente di gas idroclorico secco. L'acido solfocianidrico posto in libertà si decompone immediatamente in carburo di zolfo, acido cianidrico e in una sostanza gialla insolubile nell' acqua che si raccoglie nel collo della storta. È questa l'acido in questione: contiene un equiv. di zolfo di più dell'acido solfocianidrico; si scioglie nell' alcool bollente da cui precipita col raffreddamento sotto forma di polvere giallo-chiara e cristallina.

## *Prodotti di decomposizione del Solfocianuro d'Ammonio*

**Melame.** $C^{12}Az^{11}H^9$. È stato scoperto da Liebig. — Si ottiene decomponendo per mezzo del calore il Solfocianuro di Ammonio. I prodotti di tale decomposizione sono tre corpi volatili ed una sostanza solida. I primi consistono in ammoniaca, idrogeno solforato e solfuro di carbono, il corpo solido è il Melame. Ecco come questo corpo si forma:

8 equiv. di Solfocianuro d' ammonio
$8(AzH^4,CyS^2)=C^{16}Az^{16}S^{16}H^{32}$
si decompongono col calore in

| | | |
|---|---|---|
| 1 equiv. di Melame . . . . | $=C^{12}Az^{11}H^9$ | |
| 5 equiv. d'Ammoniaca. . = | $Az^5 H^{15}$ | |
| 4 eq. di Solf. di Carb. = | $C^4$ | $S^4$ |
| 8 eq. d' Idrog. Solforato. = | | $H^8 S^8$ |
| 8 eq. di Solfoc. d'ammonio = | $C^{16}Az^{16}H^{32}S^{16}$ | |

Il Melame è una polvere bianco-grigiastra non cristallina, insolubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere.

È solubile in una soluzione bollente di potassa; una porzione ne è decomposta, l'altra è abbandonata col raffreddamento; con un' ebullizione prolungata la decomposizione è completa.

L'acido solforico e l'acido nitrico concentrati e bollenti lo disciolgono.

Queste soluzioni trattate coll'alcool producono un precipitato di una nuova sostanza detta

**Ammelide**, della seguente composizione: $C^{12}Az^9H^9O^6$.

Proviene dalla reazione di un equiv. di melame sopra sei equiv. d'acqua degli acidi. Il melame cede due equiv. d'azoto all'idrogeno di questi sei equiv. d'acqua, e ne resultano due equiv. d'ammoniaca, mentre l'ossigeno dell' acqua decomposta si unisce agli altri elementi del melame.

Il Melame tenuto in ebullizione lungo tempo nell'acqua, avendo cura di rinnovare questo liquido a misura che s' evapora, si decompone in acido cianurico ed ammoniaca.

Infatti 1 equiv. di Melame e 12 equiv. di acqua contengono gli elementi di due equiv. d'acido cianurico, e di dieci equiv. d'ammoniaca.

Il Melame si discioglie nell' acido cloridrico e nell'acido nitrico allungati, trasformandosi in *Ammelina* e *Melamina*. Con una ebullizione prolungata della sua soluzione nella potassa caustica ottengonsi gli stessi prodotti.

**Melamina** $C^6Az^6H^6$. — Si ottiene trattando il Melame con una parte d'idrato di potassa disciolto in venti parti di acqua. Si mantiene il miscuglio in ebullizione finchè il liquido non è divenuto perfettamente chiaro. Allora si evapora a dolce calore, e quando cominciano a formarsi delle piccole lamine cristalline, si lascia raffreddare il liquido, che abbandona a poco a poco tutta la Melamina che contiene. Si purifica con nuove cristallizzazioni. Nell'acqua madre della 1 cristallizzazione della Melamina resta l' ammelina disciolta nella potassa.

Il Melame produce queste due sostanze col concorso di due equiv. d'acqua. Infatti

1 eq. di Melame. $=C^{12}A^{11}H^{9}$ $\left\{ \begin{array}{l} C^{6}Az^{6}H^{6} \\ C^{6}Az^{5}H^{5}O^{2} \end{array} \right.$ $=1$ eq. di Melamina
2 equiv. d'Acqua. $= \quad H^{2}O^{2}$ $=1$ eq. d'Ammelina

$$C^{12}Az^{11}H^{11}O^{2}=C^{12}Az^{11}H^{11}O^{2}$$

La Melamina e l'Ammelina sono due basi salificabili, ma debolissime. Si combinano agli acidi fosforico, nitrico, e ossalico formando dei sali cristallizzati.

La Melamina cristallizza in ottaedri romboidali trasparenti, è insolubile nell'alcool e nell'etere, ma solubile nell'acqua bollente.

L'**Ammelina** ($C^{6}Az^{5}H^{5}O^{2}$) cristallizza in aghi finissimi setosi e molto lucenti.

È insolubile nell'acqua, nell'alcool, e nell'etere, ma si scioglie nei lissivi alcalini.

Si ottiene trattando con acido acetico l'acqua madre della Melamina. L'ammelina si precipita in uno stato quasi gelatinoso. Si raccoglie, si lava, e si scioglie nell'acido nitrico allungato. La soluzione fornisce colla evaporazione dei cristalli di nitrato d'ammelina puro. Il nitrato d'ammelina disciolto nell'acqua e decomposto col carbonato d'ammoniaca fornisce dell'ammelina pura che si lava e si secca.

## *Combinazioni del Cianogeno coi Corpi Alogeni.*

**Cloruri di Cianogeno.** — Esistono due combinazioni del cloro col cianogeno, ed hanno la stessa composizione in centesimi, ma differiscono per lo stato di condensazione delle loro molecole composte, per cui una di esse, scoperta da Gay-Lussac, è gassosa, e l'altra, scoperta da Serullas, è solida e cristallina.

**Cloruro Gassoso.** CyCh. Questa combinazione è gassosa all'ordinaria temperatura, di odore insopportabile, penetrante, che eccita le lacrime.

A—18 C si solidifica cristallizzando in lunghi aghi simili a quelli del ghiaccio, i quali si liquefanno a —15, e il liquido entra in ebullizione a — 12. Conservando questa combinazione allo stato liquido in tubi chiusi alla lampada, si trasforma in cloruro di cianogeno solido.

Il cloruro di cianogeno gassoso è solubile nell'acqua, ma più nell'alcool e nell'etere.

Si ottiene facendo reagire nell'oscurità del cloro gassoso su del cianuro di mercurio umido, ma il miglior processo consiste nel far passare del cloro in eccesso nello acido cianidrico allungato d'acqua, il liquido racchiude allora del cloruro di cianogeno disciolto nell'acqua, dell'acido cloridrico e del cloro libero. Scaldandolo leggiermente il cloruro di cianogeno si svolge. Per ottenerlo puro si fa passare il gas attraverso un tubo pieno di cloruro di calcio.

**Cloruro Solido.** $Cy^{3}Ch^{3}$. Questo composto è isomero col precedente, ed ha con esso gli stessi rapporti che l'acido cianurico ha coll'acido cianico. La densità de'suoi vapori è tripla di quella del cloruro gassoso.

È bianco e si sublima in aghi diafani. Ha un odore penetrante ed un sapore acre piccante. Fondesi a 140° e si sublima a 190°.

Facendolo digerire nell'acqua e riscaldandolo si decompone in acido cianurico ed acido idroclorico.

È solubile nell'alcool e nell'etere. Si può ottenere colla trasformazione spontanea del cloruro liquido; ma si prepara ordinariamente esponendo alla luce solare diretta un miscoglio del cloro secco e d'acido cianidrico anidro, ovvero scaldando del solfocianuro di potassio in una corrente di cloro secco.

**Bromuro di Cianogeno** CyBr.— Questo corpo cristallizza in cubi incolori, solubili nell'acqua e nell'alcool, è volatilissimo e diviene gassoso a 15°, ha un odore estremamente irritante, ed è velenoso.

Si ottiene distillando in una storta due parti di cianuro di mercurio con una di bromo. La prima reazione è accompagnata da un grande sviluppo di calore; in seguito un leggiero riscaldamento basta per far passare tutto il bromuro di cia-

nogeno nel collo della storta, ove si deposita e cristallizza.

**Joduro di Cianogeno.** CyJ. — Questa combinazione ha l'aspetto dei fiocchi di neve, talvolta però cristallizza in lunghi aghi. È di odore penetrante che provoca le lacrime, è solubile nell'acqua, nell'alcool e nell' etere. A 45° si volatilizza senza lasciar residuo.

Si prepara scaldando leggiermente un miscuglio di cianuro di mercurio e di jodio. La sua preparazione riesce una graziosa esperienza di corso, quando si opera in un lungo tubo di vetro chiuso ad un capo; giacchè l'ioduro rosso di mercurio si raduna nel fondo, mentre l' ioduro di cianogeno perfettamente candido gli sovrasta, e il contrasto così vivo dei colori di queste due sostanze offre un bellissimo aspetto.

## *Combinazioni del Cianogeno coi Metalli*

**Cianuri metallici.** — In questi composti il cianogeno funziona come i corpi alogeni nelle loro combinazioni coi metalli.

Gli ossidi de'metalli che hanno poca affinità per l'ossigeno si decompongono in presenza dell'acido cianidrico in acqua ed in cianuro metallico.

Gli ossidi di mercurio, d'argento e di palladio sono in questo caso. Quando la decomposizione si effettua senza la presenza dell'acqua, è accompagnata da un considerevole sviluppo di calore, e spesso da esplosione.

I cianuri alcalini possono formarsi direttamente, scaldando i metalli alcalini in una corrente di cianogeno. Si ottengono pure calcinando un miscuglio degli stessi metalli con delle sostanze azotate anidre, ovvero scaldando delle sostanze carbonate e azotate con del carbonato di potassa. Gli altri cianuri metallici si ottengono ordinariamente per doppia decomposizione.

I cianuri de' metalli riducibili dal solo calore abbandonano il cianogeno quando si scaldano, e lasciano un residuo consistente in metallo ed in una piccola quantità di paracianogeno. I cianuri alcalini secchi invece resistono al calor rosso senza decomporsi; entrano in fusione e si solidificano col raffreddamento.

La maggior parte de' cianuri sono decomposti dall' acido cloridrico; si forma in tal caso ordinariamente un cloruro e dell'acido cianidrico che si sviluppa. Quando l' acido cloridrico è in eccesso si ottengono i prodotti della decomposizione dell'acidn cianidrico sotto la sua influenza, cioè l'acido formico e l'ammoniaca.

I cianuri d' argento, di mercurio e in generale quelli de'metalli delle ultime sezioni resistono all' azione degli ossiacidi allungati.

I cianuri più conosciuti sono i seguenti:

| | |
|---|---|
| Cianuro di Potassio . . | KCy |
| Cianuro di Sodio . . | NaCy |
| Cianuro d'Ammonio . | $AzH^4Cy$ |
| Cianuro di Magnesio . | MgCy |
| Cianuro di Calcio . . | CaCy |
| Cianuro di Manganese . | MnCy |
| Cianuro di Zinco. . . | ZnCy |
| Cianuro di Ferro . . | FeCy |
| Percianuro di Ferro. . | $Fe^2Cy^3$,3aq. |
| Cianuro di Ferro salino | $Fe^2Cy^3$,$FeCy^4$,aq |

(È detto anche cianuro ferroso, e corrisponde per la composizione all' ossido di ferro magnetico.)

| | |
|---|---|
| Cianuro di Rame. . . | CuCy |
| Bicianuro di Rame . . | $CuCy^2$ |
| Cianuro di Piombo. . | PbCy |
| Cianuro di Mercurio . | HgCy |
| Cianuro d'Argento . . | AgCy |
| Protocianuro d' Oro. . | AuCy |
| Sesqui-cianuro d'Oro. . | $Au^2Cy^3$,6aq. |

## *Combinazioni doppie del Cianogeno coi Metalli*

I cianuri metallici insolubili, quelli cioè dei metalli propr. detti, godono della importante proprietà di combinarsi ai cianuri metallici solubili (cianuri alcalini) formando delle combinazioni doppie generalmente cristallizzabili, e simili per le proprietà alle combinazioni de'solfuri insolubili coi sulfuri solubili. Così p. es. i cianuri di palladio, d' oro, d' argento, di nichelio, di zinco, e di rame si sciolgono facilmente ne'cianuri di potassio e di sodio. Queste soluzioni sono gialle, ovvero incolore, non sono decomposte dai carbonati alcalini nè dai cloruri metallici. Gli

acidi precipitano il cianuro insolubile decomponendo il cianuro alcalino. I sali a base di ossidi metallici propr. detti decompongono i cianuri doppj in questione, formando un cianuro doppio insolubile a base di due ossidi metallici propriamente detti. Aggiungendo dell'acetato di piombo al cianuro doppio di potassio e d'argento, si forma un precipitato di cianuro doppio di piombo e d'argento.

I Cianuri doppj nella cui composizione entra il ferro, contengono sempre per tre equiv. di cianogeno tre equiv. di metallo, uno dei quali è costantemente il ferro. La loro composizione può essere espressa dalla formola seguente

$$\left.\begin{matrix}Fe\\2M\end{matrix}\right\}Cy^3$$

Questi cianuri decomposti per mezzo di un acido, non somministrano mai dell'acido idrocianico puro, ma un acido più energico contenente tutto il ferro della combinazione. Perciò è stato supposto che questi composti contengano un radicale formato degli elementi stessi del cianogeno, e nello stesso rapporto fra loro, ma in quantità tripla che in questo, combinati con un equiv. di Ferro.

Perciò la sua composizione è espressa dalla formola

$$C^6Az^3Fe.$$

Questo radicale ha ricevuto il nome di

**Ferrocianogeno** Cfy. Le sue combinazioni coi metalli sono i

**Ferrocianuri.** Questi contengono costantemente due equiv. di metallo per uno di Ferrocianogeno, e la loro formola generale è $M^2Cfy$.

Il Ferro-cianogeno si combina all' idrogeno e forma un'idracido ($H^2Cfy$) che può anche considerarsi come un ferrocianuro d'idrogeno in cui due equiv. d' idrogeno rimpiazzano i due equiv. di metallo dei ferrocianuri metallici.

**Acido ferrocianidrico** $=H^2Cfy$. — Quest'acido è solido, in cristalli confusi o in piccoli aghi bianchi che divengono azzurri pel contatto dell' aria. È solubile nell'acqua e nell' alcool. Si prepara decomponendo per mezzo dell'idrogeno solforato il ferrocianuro di piombo sospeso nell'acqua; separando colla filtrazione il solfuro di piombo formatosi, ed evaporando nel vuoto della macchina pneummatica il liquido in cui l' acido ferrocianidrico è rimasto sciolto.

Gli ossidi metallici si decompongono in contatto di quest'acido; si forma dell'acqua e dei ferrocianuri metallici. Quando gli ossidi sono ai gradi superiori di ossidazione, ne resultano dei ferrocianuri di una composizione corrispondente, che la maggior parte dei Chimici distinguono col nome di

**Ferrocianidi.** Un esempio di quest' ultimi composti ci è offerto dall' *Azzurro di Berlino* o *Blù di Prussia*. Esso è un Ferrocianide di ferro, la cui composizione è espressa dalla formola $Fe^4Cfy^3$: proviene dalla reazione di tre equivalenti d'acido ferrocianidrico su due di sesquiossido di ferro. Ne resulta un equiv. di ferrocianide di ferro e sei equiv. di acqua, come apparisce dalle formole seguenti.

$$H^3Cfy^3+Fe^4O^6=Fe^4Cfy^3+6HO.$$

*Tavola della Composizione de' Ferrocianuri semplici e doppj, e de' Ferrocianidi*

| | | |
|---|---|---|
| Ferrocianuri semplici | Ferrocianuro di Potassio . . . . . | $—K^2Cfy$, 3aq |
| | Ferrocianuro di Sodio . . . . . | $—Na^2Cfy$, 3aq |
| | Ferrocianuro di Bario . . . . . | $—Ba^2Cfy$ |
| | Ferrocianuro d'Ammonio . . . . . | $—2AzH^4Cfy$, 3aq |
| | Ferrocianuro di Ferro . . . . . | $—Fe^2Cfy$ |
| | Ferrocianoro di Piombo . . . . . | $—Pb^2Cfy$ |
| | Ferrocianuro di Zinco . . . . . | $—Zn^2Cfy$ |
| | Ferrocianuro di Rame . . . . . | $—Cu^2Cfy$ |
| | Ferrocianuro di Mercurio . . . . . | $—Hg^2Cfy$ |
| Ferrocianuri doppj | Ferrocianuro di Potassio e di Ferro. | $—K,Fe^2,Cfy^2$ |
| | Ferrocianuro di Potassio e di Zinco. | $—K,Zn^2,Cfy^2$ |
| Ferrocianidi | Ferrocianide di Ferro . . . . . | $—Fe^4Cfy^3$ |
| | Ferrocianide di Ferro basico. . . | $—Fe^4Fe^2O^3,Cfy^3$. |

Fra i composti del Ferrocianogeno i più importanti sono il Ferrocianuro di potassio, e il Ferrocianide di ferro. I loro usi sono così estesi che è necessario consacrare alcune righe alla loro istoria.

*Ferrocianuro di Potassio.* — Il Ferrocianuro di potassio è conosciuto in commercio col nome di *Prussiato giallo di Potassa.* Serve alla preparazione dell' acido prussico, dei cianuri di potassio e di mercurio, dell'azzurro di Berlino ec. È usato come principale reattivo dei sali di perossido di ferro. È uno dei composti più importanti della Chimica.

Il commercio fornisce questo sale in uno stato di grande purezza. Si prepara in grande calcinando a rosso delle sostanze azotate, come le materie cornee e il sangue disseccato, con due o tre parti di carbonato di potassa. Si scioglie nell' acqua la massa calcinata e raffreddata, e alla soluzione si aggiunge del solfato di protossido di ferro disciolto, finchè non comincia a formarsi del biù di Prussia; allora si decanta il liquido e si evapora per separarne successivamente colla cristallizzazione il solfato di potassa e il ferrocianuro di potassio, che si purifica con nuove cristallizzazioni. Si può ottenere in piccolo, facendo bollire un miscuglio di biù di Prussia e di carbonato di potassa nell'acqua.

Il ferrocianuro di potassio cristallizza in prismi raccorciati e tronchi sugli spigoli e sugli angoli della base, ovvero in tavole di cui la forma primitiva è l'ottaedro. È di color giallo-citrino, il suo peso specifico è di 1,832, ha un sapor dolce che divien poi amaro e salato, è inalterabile all'aria; a 100° perde tre equiv. d'acqua; è solubile in 4 parti d'acqua fredda e in 2 d'acqua bollente. È insolubile nell'alcool che lo precipita dalla sua soluzione in pagliette gialle e lucenti. Al calor rosso si decompone in carburo di ferro e cianuro di potassio; in contatto dell' aria il cianuro di potassio si trasforma durante la calcinazione in cianato di potassa.

*Ferrocianide di Ferro* o *Azzurro di Berlino.* — È di un uso estesissimo nella pittura e nell' arte tintoria. Fu scoperto a Berlino da Diesbach. Si forma ogni qualvolta si aggiungono dei sali di perossido di ferro alle soluzioni dei ferrocianuri. È ora in masse leggiere e porose di un bel colore biù cupo e vellutato, ed ora in masse compatte di color rosso cupo di rame, secondo che è stato disseccato alla temperatura ordinaria o ad una temp. più alta. È insolubile nell' acqua e negli acidi allungati, e non è velenoso; è capace di accendersi e continua a bruciare lasciando un residuo di sesquiossido di ferro.

Scaldato in vasi chiusi si decompone in acqua, idrocianato e carbonato d' ammoniaca, e resta nella storta del carbonato di ferro.

L' acido nitrico fumante lo decompone, l'acido solforico concentrato vi si combina trasformandolo in una massa bianca e gelatinosa. La luce solare lo imbianchisce mettendo in libertà del cianogeno, ma nell'oscurità ritorna azzurro a motivo dell' assorbimento dell' ossigeno. Il cambiamento di colore che provano le stoffe tinte col biù di Prussia è dovuto a questa proprietà, come Chevreul ha dimostrato.

**Ferricianogeno** $2Cfy = C^{12}Az^6Fe^2$ — Quando si tratta il ferrocianuro di potassio con del cloro, si forma una nuova combinazione di potassio in cui il radicale contiene una quantità doppia di cianogeno e di ferro che nel ferrocianogeno. È questo il Ferricianogeno. Si combina a tre equiv. d'idrogeno formando l'acido Ferricianidrico, e a tre equiv. di metallo formando i Ferricianuri.

**Acido ferricianidrico.** $H^3,2Cfy$. — Si prepara facendo passare una corrente d' idrogeno solforato nel ferricianuro di piombo sospeso nell'acqua. Il liquido filtrato è giallo chiaro e deposita coll' evaporazione dei cristalli bruni, di sapore acre. Quando l' evaporazione si fa per mezzo del calore, il liquido precipita una polvere bruna insolubile.

Fra i ferricianuri il più importante è il *Ferricianuro di potassio* $K^3 2Cfy$ o *Cianuro rosso di ferro e potassio.*

È stato scoperto da Gmelin.

Si ottiene facendo passare una corrente di cloro in una soluzione di ferrocianuro di potassio, finchè i sali di perossido di ferro non vi producono più precipitato. Si concentra il liquido, e si purificano i cristalli, ottenuti col raffreddamento, con

delle nuove cristallizzazioni per isporgliarli interamente del cloruro di calcio che vi aderisce.

La reazione è semplicissima. Due equivalenti di ferrocianuro di potassio sono decomposti da un equiv. di cloro, in un equiv. di ferrocianuro di potassio ed uno di cloruro di potassio. Infatti

$$K^4Cfy^3+Ch=K^32Cfy+KCh$$

Questo composto cristallizza in prismi diritti romboidali di color rosso aurora. È impiegato nell' analisi a riconoscere i sali di protossido di ferro nei quali forma un precipitato azzurro che è un

*Ferricianuro di ferro* $Fe^32Cfy$ analogo al blù di prussia e conosciuto in commercio col nome di *blù di Turnbull.*

Esistono ancora dei composti di cianogeno contenenti dei radicali analoghi al ferrocianogeno e al ferricianogeno. Sono questi il

**Cobalto cianogeno,**
il **Platino cianogeno**, e
il **Cromo cianogeno**

nei quali il cobalto, il platino, e il cromo sono combinati agli elementi del cianogeno più o meno condensati. Ecco la loro composizione :

Cobalto-Cianogeno $=Co^2Cy^6$
Platino-Cianogeno $=PtCy^4$
Cromo Cianogeno $=Cr^2Cy^6$

## Mellone

Questo radicale composto deriva immediatamente dal cianogeno. È stato scoperto e separato da Liebig. La sua composizione è espressa dalla formola. $C^6Az^4$.

Si ottiene decomponendo in una storta del solfocianogeno, per mezzo del calor rosso. Questa sostanza si divide in solfuro di carbono, zolfo e mellone. Infatti 4 eq. di solfocianogeno $4(C^2AzS^2) = C^8Az^4S^8$ producono

4 eq. di zolfo . . = $S^4$
2 eq. di solf. di carb. $=C^2$ $S^4$
4 eq. di Mellone. $=C^6Az^4$

$C^8Az^4S^8$=4eq. di solfocianogeno

I primi due prodotti si volatilizzano, e il mellone rimane nella storta. Si produce anche nella calcinazione del melame, dell'ammelide, e dell'ammelina.

Consiste in una polvere di color giallo limone, insolubile nell'acqua, nell' alcool, negli acidi idroclorico e solforico allungati. Si scioglie nell'acido nitrico e negli alcali fissi, ma vi si decompone.

Al calor rosso bianco si decompone in tre volumi di cianogeno ed uno di azoto; si combina direttamente al potassio, con sviluppo di luce, formando il mellonuro di potassio, e unito all'idrogeno forma l' acido Mellonidrico. Fuso coll'ioduro, bromuro e solfocianuro di potassio, si decompone scacciando il bromo, l' iodio e il solfocianogeno per combinarsi al potassio. Le combinazioni del mellone coi metalloidi sono sconosciute.

**Acido mellonidrico.** Si ottiene sciogliendo il mellonuro di potassio nell'acqua bollente e aggiungendo dell'acido solforico o idroclorico. L' acido mellonidrico forma allora un precipitato bianco sporco, gelatinoso, che disseccandosi si presenta in forma di polvere giallastra allo stato idrato. È più solubile a caldo, che a freddo; possiede una debole reazione acida. Gli acidi nitrico e idroclorico non lo alterano. Combinandosi agli ossidi metallici dà origine ai mellonuri metallici e a dell'acqua. Decompone i carbonati sia per via secca che per via umida. Le combinazioni del mellone coi metalli delle terre alcaline e con quelli delle ultime sezioni sono insolubili nell'acqua.

## Ossido di Carbono

L' ossido di carbono CO e il suo isomero $C^2O^2$ fanno in certe combinazioni l'ufficio di radicali.

Il primo combinato ad un equivalente di cloro costituisce l'acido Cloro-carbonico, e ad uno di amide forma il Carbamide; l'altro unito ad un equiv. d'ossigeno costituisce l'acido Ossalico, e con un equivalente di amide forma l'Ossamide.

Questo secondo radicale non è stato isolato, e le sue combinazioni non pos-

Digitized by Google

sono ottenersi direttamente. Alcuni chimici lo hanno distinto col nome di *Ossalile*. Noi non faremo questa distinzione; ma lo riguarderemo come dell' ossido di carbono che per delle circostanze particolari della sua origine si trova in uno stato di maggiore condensazione molecolare. Se ne facessimo un radicale distinto, dovremmo pure assegnare dei radicali distinti agli acidi fulminico e cianurico.

## *Combinazioni dell'Ossido di Carbono coll'Ossigeno*

L' ossido di carbono CO combinandosi ad un'equiv. d'ossigeno forma un equiv. d'acido carbonico.

Il suo isomero $C^2O^2$ dà origine nelle stesse circostanze ad un equiv. d'acido Ossalico $C^2O^3$, e unendosi a due equiv. di ossigeno ne costituisce due di acido carbonico. Queste trasformazioni divengono più chiare indicate colle formole

$CO+O = CO^2$ = 1 eq. d'acido carbonico
$C^2O^2+O = C^2O^3$ = 1 eq. d'acido ossalico
$C^2O^2+O^2 = C^2O^4$ = 2 eq. d'acido carbonico.

**Acido ossalico.** $=C^2O^3=\bar{O}$ — L'acido Ossalico è stato scoperto da Scheele nel 1776. Si trova nel regno minerale combinato all' ossido di ferro nella *Humboldite* (1). Esiste allo stato di sale in un gran numero di piante e specialmente in quelle dei generi *Oxalis* e *Rumex*, e talvolta forma la base di certi calcoli orinari.

Si produce in molte circostanze, e particolarmente nell'ossidazione delle sostanze organiche per mezzo dell'acido nitrico, dell'idrato di potassa o del permanganato di potassa.

L'acido Ossalico è dotato di una energia paragonabile a quella dei più potenti acidi minerali; arrossa fortemente la carta di tornasole, è di sapore acre, ed è velenosissimo. Non si può ottenere privo di acqua; non esiste anidro che in combinazione colle basi.

Disseccato a 100° ritiene sempre un'equivalente d'acqua. La sua composizione è in tale stato eguale a $HO,C^2O^3$.

Quando è cristallizzato contiene due equivalenti d' acqua di cristallizzazione. ($HO,C^2O^3+2aq.$) Cristallizza in prismi quadrilateri incolori e trasparenti terminati da sommità diedre. In contatto dell'aria perde l' acqua di cristallizzazione e cade in efflorescenza.

L'acido Ossalico si scioglie nell' acqua e nell'alcool; scaldato rapidamente fino a 180°, in contatto dell'aria, comincia a fondersi, abbandona l' acqua di cristallizzazione, si decompone in parte e in parte si volatilizza. Scaldato in una storta si decompone a 155° in ossido di carbono, acido carbonico e acido formico, senza lasciar residuo.

Gli acidi nitrico e solforico allungati non lo alterano, ma lo decompongono quando sono concentrati. Il primo gli cede una porzione d'ossigeno e lo converte in acido carbonico; l'altro lo decompone in acido carbonico e ossido di carbono specialmente col soccorso di un leggiero riscaldamento. L'acido solforico s' impadronisce di tutta l'acqua dell'acido ossalico, e questo non potendo esistere allo stato anidro si scinde in acido carbonico ed ossido di carbono. Infatti

$$CO+CO^2=C^2O^3$$

L'acido cromico, il perossido di manganese, ed altri perossidi metallici fatti bollire con una soluzione acquosa d'acido ossalico, agiscono su quest'acido a guisa dell' acido nitrico; lo convertono in gran parte in acido carbonico, e ridotti in uno stato di minore ossidazione si combinano alla porzione d'acido indecomposta. L'acido ossalico gode della importante proprietà di formare colla calce un sale insolubile, ed è perciò impiegato nell'analisi, specialmente allo stato di sale solubile, a scoprire la presenza di questa base.

L' acido Ossalico si prepara ordinariamente trattando lo zucchero o l'amido con 5 p. d' acido nitrico di 1,42 allungato con 10 di acqua. Si scalda leggiermente il miscuglio finchè non si sviluppano più vapori rutilanti, quindi si evapora il liquido quasi a consistenza sciropposa e si fa cristallizzare. I cristalli raccolti si disseccano su della carta suganie e si fanno nuovamente cristallizzare.

La formazione dell' acido ossalico per

(1) *L'Humboldite* è un sotto-ossalato di sesquiossido di ferro.

l'azione dell'acido nitrico sulle sostanze organiche è una conseguenza dell'ossidazione degli elementi di queste: quelle che come lo zucchero, la cellulosa e l'amido contengono l'ossigeno e l'idrogeno nelle proporzioni dell'acqua; ne forniscono la maggior quantità.

L'acido nitrico reagendo sul carbone ad una bassa temperatura dà origine agli ossidi di carbono di grado inferiore, e fra questi deve riporsi l'acido ossalico. Se si fosse inalzata la temperatura si sarebbe ottenuto dell'acido carbonico. Accade adunque del carbone come del fosforo, il quale abbruciando ad una temperatura inferiore produce l'acido fosforoso, mentre ad un alto calore fornisce l'acido fosforico.

L'acido ossalico si può anche ottenere trattando una soluzione d'ossalato acido di potassa (*Sal di Acetosella*) coll'acetato di piombo. Il precipitato d'ossalato di piombo che si forma, dev'essere raccolto, lavato accuratamente, e decomposto con acido solforico allungato mentre è sempre umido; il liquido filtrato dev'essere evaporato fino a cristallizzazione.

L'acido ossalico è impiegato nella fabbricazione delle tele colorate; serve anche a togliere le macchie di ruggine, a motivo della proprietà che ha di formare un sale solubile col sesquiossido di ferro.

**Ossalati.** L'acido ossalico è monobasico: combinandosi alle basi forma dei sali di cinque diversi gradi di saturazione; cioè gli *Ossalati neutri* nei quali l'acido contiene una quantità d'ossigeno tripla che nell'ossido; i *Biossalati* che per un equiv. di base ne contengono due di acido; i *Quadriossalati* che per un equiv. di base ne contengono quattro di acido; gli *Ossalati bibasici* che contengono due equivalenti di base per uno di acido; e infine gli *Ossalati sesquibasici*, che per due equiv. d'acido ne contengono tre di base. Gli ossalati anidri sono decomposti nella distillazione senza lasciare residuo di carbone; quelli le cui basi ritengono l'acido carbonico al calor rosso, lasciano un residuo di carbonato e sviluppano l'ossido di carbono; quelli le cui basi perdono l'acido carbonico e sono di difficile riduzione, restano allo stato d'ossido e sviluppano volumi eguali d'acido carbonico e d'ossido di carbono; quelli a base facilmente riducibile lasciano un residuo metallico e sviluppano acido carbonico. Vi sono infine de' casi intermedj fra i due precedenti, il metallo essendo parzialmente ridotto.

Quando un ossalato contiene nella sua composizione dell'acqua, i resultati si complicano per la produzione de'composti di carbono e idrogeno.

Gli ossalati neutri di potassa, di soda, di litina, di glucina e di cromo sono molto solubili nell'acqua; quelli di manganese e degli ossidi di ferro sono poco solubili, ma divengono solubilissimi con un eccesso di acido. Gli altri ossalati sono insolubili. In generale gli ossalati neutri molto solubili diminuiscono di solubilità con un eccesso d'acido; il contrario segue per gli ossalati neutri poco solubili o insolubili: questi resi acidi acquistano la solubilità.

*Quadro della Composizione de' principali Ossalati*

| | | |
|---|---|---|
| Ossalati neutri | Ossalato di potassa. . . . . | $=KO,\bar{O},aq$ |
| | D°. di soda $NaO,\bar{O}$ (è il solo ossalato alcalino anidro) | |
| | D°. di calce . . . . . | $=CaO,\bar{O},2\ aq$ |
| | D°. di barite . . . . . | $=BaO,\bar{O},\ aq$ |
| | D°. di magnesia . . . . . | $=MgO,\bar{O},\ aq$ |
| | D°. di zinco . . . . . | $=ZnO,\bar{O},2\ aq$ |
| | D°. di manganese . . . . . | $=MnO,\bar{O},2\ aq$ |
| | D°. di protossido di ferro . . . | $=FeO,\bar{O},\ aq$ |
| | D°. di sesquiossido di ferro . . | $=Fe^2O^3,\bar{O}^3,aq$ |
| | D°. d'argento . . . . . | $=AgO,\bar{O}$ |
| | D°. d'ammoniaca . . . . . | $=AzH^4O,\bar{O},aq$ |

Digitized by Google

| | | |
|---|---|---|
| Biossalati | Biossalato di potassa . . . . . | $=KO,\overline{O}^2,3aq$ |
| | Biossalato di soda . . . . . | $=NaO,\overline{O}^2$ |
| | Biossalato d'ammoniaca . . . . | $=Azh^4\overline{O}^2,2aq$ |
| Quadriossalati | Quadriossalato di potassa. . . . | $=KO,\overline{O}^4,7aq$ |
| Ossalati doppj. | Ossalato di potassa e d'allumina . | $=3KO,Al^2O^3,\overline{O}^6,6aq$ |
| | Ossalato di cromo e di potassa . | $=3KO,Cr^2O^3,\overline{O}^6,6aq$ |
| | Ossalato d'antimonio e di potassa . | $=4KO,SbO^3,\overline{O}^7,6aq.$ |

Gli ossalati di potassa, e quelli di ammoniaca sono fra tutti i più importanti.

L'acido ossalico si combina in tre diverse proporzioni alla potassa, formando un sal neutro, un biossalato ed un quadriossalato.

*L' Ossalato neutro* cristallizza in prismi romboidali, incolori e trasparenti, di sapor salato piccante; si ottiene neutralizzando il sal d'acetosella o l'acido ossalico con del carbonato di potassa.

*Il Biossalato di potassa* costituisce ordinariamente la maggior parte del sal d'Acetosella ottenuto coll'evaporazione del sugo chiarificato del *Rumex* e della *Oxalis Acetosella*. Questo sale è un miscuglio di biossalato e quadriossalato di potassa, come ha dimostrato Berard.

Può ottenersi saturando l'acido ossalico con del carbonato di potassa e aggiungendo al miscuglio una seconda parte d' acido ossalico. Cristallizza in prismi romboidali obliqui ed è dotato di reazione acida.

*Il Quadriossalato* si ottiene saturando una parte d'acido ossalico con del carbonato di potassa, ed aggiungendo poi tre parti d'acido ossalico. Questo sale è meno solubile del precedente.

*L' Ossalato neutro di Ammoniaca* cristallizza in lunghi aghi solubili nell' acqua, insolubili nell' alcool; è di sapore piccante. Gli acidi nitrico, solforico e idroclorico lo trasformano in biossalato. Distillato, produce acqua, ammoniaca, sesquicarbonato d'ammoniaca, acido carbonico e ossamide.

È impiegato nell' analisi, a preferenza degli altri ossalati solubili, per iscoprire la calce. Si ottiene neutralizzando con ammoniaca una soluzione di acido ossalico e concentrando il liquido fino a cristallizzazione. Bisogna però aver l' avvertenza quando si toglie dal fuoco di aggiungervi alcune goccie di ammoniaca, giacchè nell'evaporazione una piccola porzione di questi alcali si sviluppa e il liquido diviene acido.

*Il Biossalato d' Ammoniaca* si ottiene aggiungendo dell' acido ossalico alla soluzione concentrata del sale precedente. Esso precipitasi allora in grani cristallini.

## *Combinazioni dell' Ossido di Carbono col Cloro*

Esponendo ai raggi solari un miscuglio di volumi eguali di gas ossido di carbono e di cloro, dopo pochi momenti si forma una combinazione che non occupa più della metà del volume primitivo. Alla luce diffusa la combinazione si effettua nello spazio di alcune ore. Il composto gassoso che ne resulta è

**L'ACIDO CLOROCARBONICO O CLOROSSICARBONICO** detto anche *Ossicloruro di carbono*. La sua composizione è espressa dalla formula COCh; perciò può essere considerato come dell'acido carbonico, in cui un equiv. d'ossigeno è rimpiazzato da un equiv. di cloro.

L'acido Cloro-carbonico è un gas incoloro, di odore spiacevole, soffocante, che provoca le lacrime. La sua densità è di 3,399. Sciogliendolo nell'acqua si decompone in acido carbonico ed acido cloridrico. Varj metalli scaldati in questo gas gli tolgono il cloro e pongono in libertà l'ossido di carbono. L'ossido di zinco anidro scaldato in questo gas produce cloruro di zinco ed acido carbonico. Lo zolfo ed il fosforo vi si sublimano senza alterazione.

L'alcool e lo spirito pirolegnoso gli fan-

no subire una particolare decomposizione, sviluppando acido cloridrico e formando degli eteri composti.

Coll'ammoniaca l'acido cloro carbonico si decompone in sale ammoniaco e carbamide.

## *Combinazioni dell'Ossido di Carbono coll'Amide*

**Ossamide.** $C^2O^2AzH^2$. È un composto d'ossido di carbono $C^2O^2$ e di amide. $AzH^3$. La sua scoperta è dovuta a Dumas, che lo considera come tipo di una classe di combinazioni distinte col nome di *Amidi*.

Gli Amidi non sono che sali ammoniacali anidri degli acidi ossigenati, i quali hanno perduto un equivalente d'acqua. In generale si può supporre che resultino dalla azione degli acidi ossigenati anidri sull'ammoniaca anidra, in modo che i primi perdano un equiv. d'ossigeno e la seconda perda un equiv. d'idrogeno per formare un equiv. d'acqua, mentre gli elementi restanti de'due corpi si uniscano per costituire l'amide. Questa reazione non accade mai in un modo diretto; non v'ha amide che possa ottenersi per l'azione immediata del gas ammoniaco sull'acido anidro. Ciò è dovuto alla proprietà che hanno gli acidi anidri di unirsi al gas ammoniaco formando dei sali ammoniacali anidri, ovvero un altro genere di composti, studiati recentemente da Laurent, e da lui chiamati *Amidati ammoniacali* (1).

Il primo caso si verifica nella reazione dell'ammoniaca secca sull'acido solforico anidro; questi due corpi si uniscono direttamente formando il solfato d'ammoniaca anidro di Rose o solfidramide di Liebig.

Il secondo accade p. es. nella reazione dell'ammoniaca secca sull'acido lattico anidro ($C^6H^5O^5$), in virtù della quale si forma del Lattamidato di ammoniaca.

Per ottenere in un caso il Solfamide e nell'altro il Lattamide, si ricorre a dei mezzi indiretti. Regnault ha ottenuto il solfamide ($SO^2AzH^2$) colla reazione dell'acido clorosolforico ($SO^2Ch$) sul gas ammoniaco, per la quale formasi un equiv. d'acido idrocloriro ed uno di solfamide; e Pelouze è giunto a preparare il lattamide combinando direttamente il lattide ($C^6H^4O^4$) al gas ammoniaco. Infatti

$$C^6H^4O^4+AzH^3=C^6H^5O^4AzH^2$$
Lattamide

I sali ammoniacali anidri degli acidi ossigenati, diconsi *Idramidi*.

L'Ossamide si produce nella distillazione di un miscuglio di un sale ammoniacale e di un ossalato, e più facilmente nella distillazione dell'ossalato di ammoniaca. Questo sale perdendo due equiv. d'acqua si trasforma in ossamide. Infatti

$$AzH^4O,C^2O^3-2HO=C^2O^2AzH^2.$$

Dunque l'ossamide è formato degli elementi dell'ossalato d'ammoniaca anidro meno un equiv. d'acqua.

L'Ossamide ottiensi parimente allo stato di grande purezza decomponendo l'etere ossalico con una soluzione acquosa di ammoniaca. Esso precipitasi istantaneamente; ma la reazione che lo produce non può essere intesa che conoscendo la composizione dell'etere ossalico. Perciò vi ritorneremo trattando di questo composto.

L'Ossamide è una polvere cristallina di color bianco risplendente, è quasi insolubile nell'alcool e nell'etere, poco solubile nell'acqua bollente, non ha odore nè sapore. Gli acidi e gli alcali allungati non l'alterano all'ordinaria temperatura, ma quando sono concentrati, e specialmente se interviene il calore, la decompongono facilmente in acido ossalico ed ammoniaca. È chiaro che in questa decomposizione interviene un equiv. di acqua degli acidi o degli alcali in azione. Lo stesso resultato si ottiene esponendo un miscuglio di ossamide e di acqua ad una temperatura superiore a 100°.

Umettato con acqua alla temp. ordinaria non subisce alcuna alterazione, ma se vi si aggiunge una traccia d'acido ossalico, s'impadronisce a poco a poco dell'ossigeno e dell'idrogeno dell'acqua, e si trasforma interamente in ossalato di ammoniaca. La piccola quantità d'acido ossalico aggiunta determina, per la sua affinità per l'ammoniaca, la trasformazione di una quan-

(a) Questi composti saranno da noi esaminati in seguito.

tità corrispondente di ossamide; la quale non può operarsi senza la rigenerazione di una quantità d'acido ossalico eguale a quella aggiunta primitivamente. Questa torna ad agire, e per un seguito di piccolissime trasformazioni di questo genere tutta la massa dell' ossamide si trova in breve cangiata interamente in ossalato di ammoniaca.

Sottoposto alla distillazione secca produce dell' acqua, dell' ossido di carbono, dell' acido cianidrico, dell' acido cianico e dell' ammoniaca; e questi due ultimi prodotti combinandosi formano anche dell'urea.

Per preparare convenientemente l'ossamide si scalda a poco a poco in una storta dell'ossalato di ammoniaca, fintanto che se ne sviluppano dei gas. Questi consistono in acido carbonico, ossido di carbono, ammoniaca e cianogeno. Nel recipiente resta una soluzione di carbonato d' ammoniaca che tiene in sospensione dei fiocchi bianchi di ossamide. Si versa tutto su di un filtro, si lava con molt'acqua, e l'ossamide come insolubile nell'acqua fredda rimane allo stato puro.

**Carbamide** $COAzH^2$. — È la combinazione dell'ossido di carbono CO con un equiv. d'amide. Non differisce dall'ossamide che per lo stato di minor condensazione dell'ossido di carbono.

È stato scoperto e studiato da Regnault. Non esiste allo stato libero, ma si conosce solo mescolato al sale ammoniaco. Quando s'introducono nello stesso recipiente dell' acido cloro-carbonico secco e del gas ammoniaco, questi due gas si combinano, e ne resulta un corpo solido bianco e cristallino che è un miscuglio di carbamide e di sale ammoniaco.

Un equiv. di gas cloro-carbonico e due equiv. di gas ammoniaco producono un equiv. di carbamide ed uno di sale ammoniaco, come si vede dalle formole seguenti.

1 equiv. di gas cloro carbonico $C\ O\ Ch$ $\left\{ \begin{matrix} COAz\,H^2 \\ Az\,H^4Ch \end{matrix} \right.$ 1 equiv. di carbamide
2 equiv. di gas ammoniaco. $Az^2\ H^6$ 1 eq. di sale ammoniaco

$$CAz^2OH^6Ch = COAz^2H^6Ch$$

Il carbamide è solubile nell' acqua; la sua soluzione non precipita nè i sali di barite, nè quelli di calce. Gli acidi organici non l'attaccano; gl'inorganici energici lo convertono col concorso dell'acqua in carbonato di ammoniaca, che cede la sua base all'acido minerale, mentre l'acido carbonico si sviluppa con effervescenza.

## *Prodotto di decomposizione del Biossalato d'Ammoniaca*

**Acido Ossamico** $C^4AzH^2O^6$. Quest'acido, scoperto da poco tempo da Balard, resulta secondo Berzelius dalla combinazione di un equiv. di ossamide con un equiv. d'acido ossalico acquoso. Perciò egli lo distingue col nome di *Acido ossamidossalico*.

Si ottiene scaldando in una storta di vetro del biossalato di ammoniaca, per mezzo d'un bagno d'olio, e mantenendolo alla temperatura di 23°C finchè non comincia a divenir giallo: allora si decompone sviluppando dell'acqua, dell'ossido di carbono, dell' acido carbonico, e dell' acido formico.

Il biossalato d' ammoniaca è composto di un equiv. di ossalato di ammoniaca, e di un equiv. d'acido ossalico acquoso. Il calore trasforma il primo in ossamide, e questo appena prodotto si combina all'acido ossalico acquoso formando dell'acido ossamico acquoso.

Si tratta il residuo della storta con una sufficiente quantità di acqua fredda che scioglie soltanto l' acido ossamico: se ne evapora la soluzione nel vuoto, e l'acido si precipita in forma di polvere.

L'acido Ossamico è una polvere bianca, di sapore acido, non è volatile, ma si trasforma al di sopra di 230° in un corpo giallo rossastro, non anche studiato, che si decompone a sua volta ad un calore più forte. È solubile nell'acqua fredda, l'acqua bollente lo riconduce allo stato di biossalato d'ammoniaca. Perciò la sua soluzione non può evaporarsi col riscaldamento.

**Ossamati.** Le soluzioni concentrata

dei sali di calce e di barite, producono colla soluzione acquosa d'acido ossamico dei precipitati cristallini consistenti in *Ossamati di calce e di barite*. Gli ossamati contengono un solo equivalente di base per ogni equivalente d'acido.

L' *Ossamato di ammoniaca* si ottiene facendo bollire l'ossamato di barite con una quantità proporzionale di solfato d'ammoniaca in soluzione. Coll' evaporazione e il raffreddamento del liquido si ottiene un sale che cristallizza in piccoli prismi aggruppati in stelle, e non contiene acqua di cristallizzazione.

L' *Ossamato di Argento* ottiensi trattando una soluzione di ossamato d' ammoniaca con del nitrato d'argento. Si ottiene un precipitato gelatinoso semitrasparente, che si scioglie completamente nel liquido col riscaldamento, e si deposita col raffreddamento in forma di aghi cristallini bianchi e setosi.

## *Ossidi di Carbono funzionanti da Acidi*

**Acido Rodizonico**. $C^7O^7$. Questo corpo scoperto da Heller, si produce nella decomposizione reciproca dell'ossicarburo di potassio e dell'acqua. Quando si scalda del potassio nel gas ossido di carbono, questo gas è assorbito con avidità, il potassio aumenta di volume, divien verde, e si spande nell' interno della provetta in cui si fa l'operazione. Passa in tal modo allo stato di ossicarburo di potassio, il quale scaldato in contatto dell' aria s' infiamma, e messo nell'acqua vi si scioglie producendo un grande sviluppo di gas infiammabile, e colorando il liquido in rosso. Si trasforma in questo caso in Rodizonato di potassa che rimane disciolto.

Il Rodizonato di potassa può essere trasformato per doppia decomposizione in Rodizonato di piombo, ma da nessuno di questi due sali può separarsi l'acido Rodizonico: appena quest'acido è messo in libertà si decompone.

Thaulow l'ha analizzato nella sua combinazione coll'ossido di piombo($PbO,C^7O^7$).

L' ossicarburo di potassio si ottiene in grande quantità, come prodotto accidentale, nella preparazione del potassio per mezzo di un miscuglio di carbonato di potassa e di carbone. Passa nel recipiente di condensazione col gas, e si condensa in forma di fiocchi grigio-verdastri, i quali esposti all'aria umida non tardano a divenir rossi scarlatti, convertendosi in Rodizonato di potassa.

Esistono due altri ossidi di carbono funzionanti da acidi, ed è rimarchevole che sono dei sottossidi. Sono questi gli *acidi Mellitico* e *Croconico*.

Sembra però che funzionino da acidi soltanto allo stato d'idrato, onde potrebberu essere considerati come degl'idracidi aventi per radicale un ossido di carbono. Infatti

*Acido Croconico* $C^5O^4,HO=C^5O^5H$
*Acido Mellitico* $C^4O^3,HO=C^4O^4H$

**Acido Croconico**. È stato scoperto da Gmelin, e deve il suo nome al color giallo zafferano dei suoi sali.

La soluzione del rodizonato di potassa fatta bollire diviene giallo rancia, e deposita col raffreddamento del liquido convenientemente evaporato, dei lunghi aghi gialli lucenti di Croconato di potassa, mentre rimane in soluzione dell' ossalato neutro di potassa.

L'acido Croconico si prepara, sciogliendo il croconato di potassa nell' acqua, aggiungendovi dell'acido idrofluosilicico ed evaporando a secchezza. Trattando il residuo giallo con acqua, se ne estrae l'acido croconico puro.

La soluzione di questo corpo è gialla, di sapore acido, arrossa fortemente il tornasole e cristallizza facilmente. I suoi cristalli sono solubili nell' alcool.

**Acido Mellitico**. Quest' acido è stato scoperto da Klaproth. Combinato all'allumina costituisce un minerale molto raro distinto col nome di Mellite.

Secondo Woehler il modo più vantaggioso di procurarsi quest' acido consiste nel decomporre il Mellitato di piombo coll'idrogeno solforato.

Il liquido filtrato fornisce coll' evaporazione una polvere bianca cristallina che si scioglie nell' alcool, da cui cristallizza per evaporazione lenta in aghi aggruppati in stella.

La sua soluzione acquosa ha un sapore

molto acido e arrossa fortemente il tornasole. L'acido Mellitico secco non è decomposto dagli acidi nitrico e solforico, anche alla temperatura della ebullizione; esso resiste anche alla temperatura di 300° senza alterarsi. Colla distillazione secca si decompone in carbone e in un sublimato cristallino. Fatto bollire coll'alcool, sembra formare con questo una particolare combinazione.

L' acido Mellitico nel combinarsi alle basi forma dei sali i quali disseccati a 100° presentano una composizione identica, che può essere espressa colla formola generale $MO,C^4O^4H$.

## *Combinazione dell' Ossido di carbono col Cianogeno*

Esistono in chimica organica alcuni composti che sembrano contenere un radicale comune resultante dalla combinazione del cianogeno all'ossido di carbono. L'*acido Urico* che forma la parte essenziale della orina degli uccelli e dei serpenti, e alcuni suoi derivati come *l'Allossane*, *l'Allossantina* e *l'Uramile* sono in questo caso. Il radicale comune di questi corpi, supposto da Liebig, è

l'**Urile** che per la sua composizione può essere riguardato come dell'acido ossalico, nel quale il terzo equiv. di ossigeno sia rimpiazzato da un eq. di cianogeno. Infatti

$$Urile = Ul = C^4AzO^2 = C^6O^2 + Cy$$

**Acido urico**

$C^{10}Az^4H^4O^6 = 2Ul + 1$ eq d'urea. Il suo simbolo è $= Ur$.

L'acido Urico è stato scoperto da Scheele. Vauquelin l'ha trovato negli escrementi de' serpenti. Brugnatelli in quelli dei bachi da seta, e Robiquet nelle cantaridi.

L' acido Urico è secreto dagli animali carnivori, dagli uccelli, dai serpenti e da varj insetti. Si depusita col raffreddamento dalla orina umana sotto la forma di una polvere gialla o giallo bruna. Si trova in combinazione colla soda e l' ammoniaca nei calcoli che si depositano nelle articolazioni dei gottosi; costituisce parimente la maggior parte dei calcoli orinari dell'uomo. L'orina semi solida degli uccelli e dei serpenti consiste quasi interamente in urato d'ammoniaca. Il *Guano* (1) ha la stessa composizione.

Per ottenere l' acido urico si polverizzano i calcoli orinari o gli escrementi dei serpenti, e si fanno bollire in una soluzione di potassa caustica finchè non sono completamente disciolti; si aggiunge allora un eccesso d'acido cloridrico e dopo aver fatto bollire il precipitato per un quarto d'ora in quest' acido, si separa colla filtrazione e si lava. Per ottenere l' acido urico dagli escrementi degli uccelli, è meglio impiegare come dissolvente il borace, il quale scioglie minor quantità di sostanza animale. Volendo dell'acido urico perfettamente puro conviene precipitarlo per mezzo dell' acido cloridrico da una soluzione satura e bollente di urato di potassa puro e cristallizzato. Cristallizza in pagliette di splendor setaceo, sottili e bianchissime; è insipido e inodoro. I cristalli esposti a 100° non perdono la più piccola quantità d' acqua. È più pesante dell' acqua, quasi insolubile a freddo in questo veicolo; poco solubile a caldo.

L' acido solforico concentrato scioglie l'acido urico e l' abbandona nuovamente quando si allunga con acqua. L'acido cloridrico lo scioglie meglio dell'acqua.

L'acido Urico si scioglie nell' acido nitrico con viva effervescenza, sviluppando volumi eguali di acido carbonico e d'azoto. La soluzione contiene dell'allossantina, dell'urea, dell'acido parabanico e dell'ammoniaca. Il liquido concentrato divien rosso purpora quando vi si aggiunge un eccesso di ammoniaca. Questa colorazione è uno dei caratteri distintivi dell' acido urico.

L' acido urico fuso coll' idrato di potassa produce del carbonato di potassa, del cianato di potassa e del cianuro di potassio.

Sottoposto alla distillazione secca somministra gli stessi prodotti della urea, cioè l'acido cianico, il ciamelide, l'acido cianidrico, del carbonato d' ammoniaca e un residuo bruno carbonoso molto ricco d'azoto.

(1) Si dà questo nome agli escrementi putrefatti che coprono la superficie di varie isolette del mar del sud, e che vi sono stati deposti da delle turbe innumerevoli di uccelli acquatici durante l' epoca della cova. Sono impiegati come ingrasso del suolo.

Digitized by Google

**Urati.** L'acido urico si combina agli ossidi metallici, senza abbandonare dell'acqua, e in ciò differisce dagli altri acidi. I suoi sali sono rappresentati dalla formola

$$MO,C^{10}Az^4H^4O^6.=MO,Ur.$$

Gli Urati alcalini sono poco solubili nell'acqua fredda, ma solubilissimi nell'acqua bollente, e un eccesso d'alcali ne aumenta la solubilità. Gli urati d'ammoniaca e degli ossidi metallici propr. detti sono insolubili e ordinariamente di color bianco.

Tutti gli urati sono decomposti dagli acidi, anche dall'acido acetico, e l'acido urico se ne separa in principio sotto forma di gelatina, ma non tarda a trasformarsi in pagliette fini e splendenti.

## *Derivati dell'Acido Urico*

**Ossido zantico o urico.** — La composizione di questo corpo è rappresentata da Woehler e Lieibig colla formola

$$C^{10}Az^4H^4O^4$$

la quale esprime la composizione dell'acido urico meno due equivalenti di ossigeno. Da ciò il nome di ossido urico che gli è stato dato.

L'ossido zantico forma dei calcoli particolari alla vessica dell'uomo. Le sue proprietà furono studiate la prima volta da Mariet.

È solubile nei carbonati alcalini e negli alcali caustici, quasi insolubile nell'acqua e negli acidi cloridrico e ossalico. Si scioglie nell'acido solforico concentrato senza sviluppo di gas, e la soluzione lascia coll'evaporazione un residuo giallo-citrino che l'ammoniaca non colorisce di rosso. Colla distillazione secca fornisce molto acido cianidrico ed esala l'odore del corno bruciato; nello stesso tempo si sublima del carbonato di ammoniaca.

La sua produzione nella vessica umana è dovuta certamente alla decomposizione dell'acido urico; ma non si conoscono le circostanze in cui ha luogo.

**Allantoina** $C^4H^6Az^2O^6=Cy^2+3HO$. —Questo corpo è stato ottenuto da Woehler e Lieibig trattando l'acido urico coll'ossido pulce di piombo. Il prodotto di questa decomposizione è identico ad una sostanza particolare che Vauquelin e Buniva trovarono nell'umore allantoico della vacca, a cui dettero il nome di Allantoina.

Si ottiene dall'acido, facendo bollire una parte di questo corpo con due di acqua, ed aggiungendo a piccole porzioni dell'ossido pulce di piombo finchè questo prosegue a cambiare di colore. Si filtra il liquido bollente e si evapora finchè non cominciano a formarsi dei cristalli alla superfice. Quando il liquido è perfettamente raffreddato, si raccolgono i cristalli e si purificano con delle nuove cristallizzazioni.

Due equivalenti di biossido di piombo reagendo sull'acido urico perdono due equiv. d'ossigeno, i quali insieme a tre equiv. di acqua si uniscono agli elementi dell'urile producendo due equiv. d'acido ossalico ed uno di allantoina. Nel tempo stesso un equiv. d'urea è posto in libertà e infatti si ritrova nelle acque madri. L'ossido di piombo ridotto allo stato di protossido si combina all'acido ossalico formato, di modo che gli ultimi prodotti della reazione consistono in allantoina, ossalato di piombo, ed urea, come si vede dalle formole seguenti:

| | | |
|---|---|---|
| 1 eq. di acido urico. | 2 eq. d'urile . . . | $=C^8O^4Az^8$ |
| | 1 eq. d'urea. | $=C^2O^2Az^2H^4$ |
| 3 equiv. d'acqua | . . . . | $= O^3 \quad H^6$ |
| 2 eq. d'ossig. del biossido di piombo | . . . . | $= O^2$ |
| | | $=C^{10}O^{11}Az^4H^7$ |

| | |
|---|---|
| 1 eq. d'allantoina | $C^4H^6Az^2O^6$ |
| 2 eq. d'acido ossalico | $C^4 \quad O^6$ |
| 1 eq. l'urea | $C^2 H^4Az^2O^2$ |
| | $C^{10}H^7Az^4O^{11}$ |

Per ottenere l'allantoina dall'umore allantoico della vacca, basta evaporare questo liquido, a dolce calore, fino alla quarta parte del suo volume primitivo. I cristalli che si depositano col raffreddamento devono essere purificati col carbone animale.

L'Allantoina cristallizza in prismi lucenti incolori di aspetto vetroso. È insipida, senz'azione sui colori vegetabili; si scioglie in 160 p. di acqua fredda e in maggior quantità nell'acqua bollente.

Contiene gli elementi dell'ossalato di ammoniaca anidro, lo che spiega la decomposizione in ossalato alcalino ed in ammoniaca che prova per l'azione degli alcali bollenti.

L'acido solforico la decompone a un dolce calore in ossido di carbono, acido carbonico ed ammoniaca che vi si combina. Aggiungendo alcune goccie di ammoniaca ad una soluzione di allantoina nell'acqua bollente si ottiene un liquido che produce un precipitato bianco col nitrato d'argento. Questo precipitato ha la seguente composizione $AgO,C^8Az^4H^5O^5$, ossia due equiv. d'allantoina ($C^4Az^2H^5O^3$) nei quali un equiv. d'acqua è rimpiazzato da un equiv. d'ossido d'argento.

**Acido allanturico.** — L'allantoina scaldata nell'acido nitrico di 1,2 a 1,4 di densità vi si discioglie e il liquido deposita col raffreddamento dei cristalli di nitrato d'urea. Evaporando a 100° la soluzione nitrica dell'allantoina e ripigliando il residuo con acqua ed un po' d'ammoniaca, si ottiene coll'aggiunta dello alcool una sostanza bianca che può purificarsi ridisciogliendola nell'acqua e precipitandola nuovamente coll'alcool. Questa sostanza e l'acido Allanturico, a cui Pelouze assegna la formola

$$C^{10}H^7Az^4O^9$$

È dell'acido urico più tre equiv. d'acqua. Quest'acido precipita le soluzioni di piombo e d'argento. Pelouze si è assicurato che quest'acido si forma anche quando si decompone l'urea e l'allantoina coll'ossido puice di piombo. L'acqua agendo ad un'alta temperatura sull'allantoina può egualmente produrre dell'acido allanturico con sviluppo di ammoniaca e di $CO^2$.

**Allossane.**

$C^8Az^4H^4O^{10}=2Ul+O^2+4HO$.— Questa sostanza non è altra cosa che il prodotto già descritto da Brugnatelli col nome di *Acido Eritrico*. È stato ottenuto da Woehler e Liebig nel trattamento dell'acido urico coll'acido nitrico. Si prepara aggiungendo a piccole porzioni una parte di acido urico secco a quattro parti d'acido nitrico di 1,5. L'acido urico si scioglie con effervescenza e sviluppo di calore. Bisogna evitare un innalzamento troppo grande di temperatura, avendo cura di raffreddare il vaso e di decomporre ogni volta delle piccolissime quantità di acido urico. Si formano a poco a poco dei grani cristallini bianchi e lucenti, pei quali il liquido si rappiglia bentosto in massa. Si raccolgono su di un imbuto e si lasciano sgocciolare, quindi si disseccano su di un mattone poroso. Si compie di purificarli con una nuova cristallizzazione nell'acqua.

L'Allossane cristallizza in ottaedri a base romba, incolori, trasparenti, lucentissimi, facili a cadere in efflorescenza. Esposti a un leggiero calore divengono anidri. Sono solubilissimi nell'acqua, posseggono un odore disgustoso ed un sapore salato leggiermente astringente.

L'Allossane arrossa i colori vegetabili e tinge la pelle in porpora. Gli alcali lo trasformano in acido Allossanico, ma al calore dell'ebullizione lo decompongono in urea ed acido Mesossalico. Il biossido di piombo lo decompone, coll'ajuto del calore, in urea e carbonato di piombo.

**Acido Allossanico.** $C^4AzHO^4$. — È il prodotto della metamorfosi dell'allossane operata dagli alcali caustici. Si ottiene decomponendo l'allossanato di barite coll'acido solforico.

La soluzione dell'acido allossanico è acidissima e cristallizza coll'evaporazione in aghi che partono da un centro comune. L'acido Allossanico neutralizza completamente le basi e decompone i carbonati. La composizione degli Allossanati può essere espressa dalla formola generale

$$MO,C^4AzHO^4.$$

**Acido Mesossalico** $4HO.C^6O^9H$. — Quando si fa bollire una soluzione satura d'allossanato di barite o di stronziana, si ottiene un precipitato formato di un

miscuglio di carbonato, di allossanato e di mesossalato di barite. Evaporando il liquido si formano delle croste cristalline composte di urea e di mesossalato di barite. Queste croste trattate coll'alcool, gli cedono l'urea, e il mesossalato resta indisciolto. Da questo sale si ottiene l'acido Mesossalico per mezzo dell'acido solforico allungato. L'acido Mesossalico è capace di cristallizzare; la sua soluzione è acidissima e quando è saturata d'ammoniaca produce dei precipitati bianchi nei sali di barite, di calce e di stronziana. Il precipitato che produce nel nitrato d'argento è giallo, ma col riscaldamento divien nero, e si riduce producendo una viva effervescenza. Questo è anzi un carattere distintivo dell'acido mesossalico.

**Acido Micomelinico** $C^{16}Az^8H^{12}O^{10}$ — Si ottiene aggiungendo un' eccesso di ammoniaca ad una soluzione d'allossane, e portando il miscuglio all'ebullizione. Due equivalenti di allossane si decompongono in presenza di due equiv. d' ammoniaca, in acido micomelinico ed acqua. Infatti

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acido Micomelinico. | $C^{16}Az^8H^{10}O^{18}$ | $C^{16}Az^4H^8O^{22}$ | 2 equiv. d'Allossane |
| 10 equiv. d'Acqua. | $H^{10}O^{10}$ | $Az^4H^{12}$ | 4 equiv. d'Ammoniaca |

$$C^{16}Az^8H^{20}O^{32}=C^{16}Az^8H^{60}O^{60}$$

L' acido Micomelinico, appena formato, si combina all'eccesso di ammoniaca formando un sale solubile, che si decompone aggiungendo al liquido in cui s'è prodotto dell'acido solforico allungato e continuando a far bollire per alcuni minuti. L'acido si precipita allora sotto la forma di una gelatina di color giallo, che si trasforma colla disseccazione in una polvere gialla solubile nell'acqua calda e quasi insolubile nella fredda.

**Acido Parabanico** $C^6Az^2O^4+2aq.$ — Si ottiene mescolando una parte di acido urico o una parte d' allossane con otto parti d'acido nitrico, evaporando il liquido fino a consistenza sciropposa, e lasciandolo cristallizzare.

Cristallizza in prismi a sei facce, incolori e trasparenti.

**Acido Ossalurico.** $C^6Az^2H^5O^7+aq$ — È un prodotto di decomposizione dello acido parabanico. Ottiensi aggiungendo dell'ammoniaca ad una soluzione bollente d'acido parabanico. Quest'acido, sotto l'influenza dell'ammoniaca, si unisce a tre equivalenti d'acqua, trasformandosi in acido ossalurico che si combina all'ammoniaca in eccesso costituendo un sale cristallizzabile. Questo sale sciolto nell'acqua bollente e decomposto coll' acido solforico allungato lascia precipitare l'acido ossalurico in polvere bianca e cristallina.

**Acido Tionurico.** $C^6Az^2H^7O^{14}S^6$.— Si produce per l' azione simultanea dell'acido solforoso, e dell'ammoniaca sull'allossane.

Per ottenerlo si aggiunge a freddo dello acido solforoso ad una soluzione acquosa e concentrata d'allossane, finchè il miscuglio manifesti l'odore dell' acido solforoso libero; si satura il liquido con del carbonato d'ammoniaca finchè dura l' effervescenza, poi vi si aggiunge dell' ammoniaca caustica in eccesso, e si mantiene il miscuglio in ebullizione per circa mezz'ora. Col raffreddamento ottengonsi dei cristalli di Tionurato d'ammoniaca, dal quale si ha per doppia decomposizione il Tionurato di piombo. Quest' ultimo sale decomposto coll'idrogeno solforato fornisce l'acido Tionurico.

L' acido Tionurico cristallizza in aghi finissimi molto solubili nell'acqua. Contiene gli elementi di un equivalente d'allossane, di uno d'ammoniaca, e di due d'acido solforoso. È un acido bibasico, e la composizione de'suoi sali può essere espressa dalla formola generale

$$2MO,C^6Az^2H^5O^{12}S^2$$

**Uramile** $C^8Az^2H^5O^6=2Ul+AzH^3+2HO$ — Una soluzione acquosa concentrata d'acido tionurico, fatta bollire per qualche tempo, si trasforma in una pottiglia bianca e cristallina. La sostanza che si deposita è l'Uramile, e il liquido si carica di acido solforico. L'acido tionurico si trasforma in uramile ed acido solforico senza il concorso di alcuno elemento estraneo. Infatti

Uramile. . $C^8Az^5H^5O^6$
2 eq. d'ac.
Solforico $H^2S^2O^8$

$C^8Az^5H^7S^2O^{14}$=ac. Tionurico

L'Uramile si presenta sotto la forma di una polvere bianca risplendente composta di piccolissimi aghi setosi.

È pochissimo solubile nell' acqua ; si scioglie nell'ammoniaca e negli alcali caustici, e ne è precipitata dagli acidi. È solubile anche nell'acido solforico.

L'uramile sotto l'influenza di un alcali caustico e del calore si trasforma in

**Acido Uramilico** $C^{16}Az^5H^{10}O^{15}$. — In questa reazione due equiv. d' uramile si associano gli elementi di tre equiv. d' acqua , e cedono un equiv. d' ammoniaca.

2 eq. Uramile. . $C^{16}Az^6H^{12}O^{12}$
3 eq. d'Acqua. . $H^3O^3$

$C^{16}Az^6H^{15}O^{15}$ — $AzH^3$=$C^{16}Az^5H^{10}O^{15}$ =acido Uramilico

**Allossantina**
$C^8Az^2H^2O^{10}$= 2Ul+O+5aq.

Proust fu il primo ad osservare la formazione di questo corpo nella decomposizione dell'acido urico coll'acido nitrico.

Woehler e Liebig l' hanno ottenuto trattando l'acido urico col cloro , o l'allossane con delle sostanze disossidanti. Per ottenerlo dall'acido urico, si fa bollire una parte di quest'acido in 32 parti d'acqua, si aggiunge a poco a poco dell'acido nitrico allungato fino a sciogliere completamente , e si evapora un terzo del liquido. Dopo alcuni giorni l'Allossantina si deposita in cristalli.

Si ottiene dall'allossane facendo passare una corrente d' idrogeno solforato attraverso una soluzione acquosa di questa sostanza. Sul principio si deposita dello zolfo, poi il liquido si rappiglia in una poltiglia di piccoli cristalli di allossantina , che si separano dallo zolfo sciogliendoli nell'acqua bollente.

Per l' azione dell' acido nitrico , l'urile dell'acido urico si combina ad un' equiv. di ossigeno e agli elementi di cinque equivalenti di acqua, formando un'equiv. di allossantina e dell'acido iponitrico. Questo ultimo in contatto dell'acqua si trasforma in acido nitroso ed acido nitrico; l'acido nitroso si decompone colla metà dell' urea divenuta libera , mentre l' altra metà di questa sostanza si combina all' acido nitrico formando del nitrato d' urea.

Nell'azione dell'idrogeno solforato sull'allossane, un equiv. d' ossigeno di quest'ultimo si combina all'idrogeno del gas solfidrico per formare dell' acqua che resta nella composizione dell' allossantina ; lo zolfo posto in libertà si deposita.

L'Allossantina cristallizza in prismi obliqui a quattro facce , incolori o giallastri, che divengono rossi nell'aria carica di gas ammoniaco.

**Acido Dialurico.** Quest' acido si ottiene in combinazione coll' ammoniaca facendo passare una corrente d' idrogeno solforato in una soluzione bollente di allossantina, e saturando il liquido acido , separato dallo zolfo, col carbonato di ammoniaca. Quando si tenta di separare l'acido dal suo sale ammoniacale, si decompone in varj prodotti.

La formola del Dialurato di ammoniaca contiene

$C^8Az^3H^7O^8$=2Ul+$AzH^3$+4HO

**Muressidе.** Il Muressido è uno dei prodotti più rimarchevoli fra i derivati dell'acido urico.

Costituisce dei bellissimi cristalli di color verdo metallico per riflessione , e di color rosso granato per trasmissione, che Prout ottenne, il primo, aggiungendo dell' ammoniaca ad una soluzione di acido urico nell' acido nitrico. Questi cristalli furono distinti da Prout col nome di *Purpurato* o *porporato d'ammoniaca.*

Woehler e Liebig li hanno analizzati e ne hanno determinato la formola

$C^{16}Az^5H^6O^8$

Il Muresside si forma in moltissime circostanze , ma specialmente nel trattamento dei varj derivati dell' acido urico

per mezzo dell'ammoniaca.

Il Muresside non è un sale ammoniacale, ma bensì una sostanza neutra di natura indeterminata come l'allantoina, l'allossane, l'uramile e l'allossantina. I prodotti della sua decomposizione sono numerosissimi. Fra questi uno dei più rimarchevoli è il

**Muressane** $C^6Az^2H^4O^5$. = Fu scoperto da Pront che gli diede il nome di *acido Purpurico*.

Si ottiene trattando a caldo il muresside colla potassa caustica, fino alla disparizione del colore azzurro formatosi; quindi aggiungendo dello acido solforico che precipita il Muressane.

Questa sostanza cristallizza in pagliette setacee risplendenti insolubili nell'acqua. Si scioglie nell'ammoniaca e negli alcali senza neutralizzarli. La sua soluzione ammoniacale diviene rosso-porpora all'aria, e deposita dei cristalli di muresside. Infatti due equiv. di muressane si trasformano in muresside ed in acqua assorbendo un equiv. d'ammoniaca e tre equiv. di ossigeno.

$$C^{12}Az^4H^8O^{10}+AzH^6+O^3=C^{12}Az^5H^5O^8+5HO$$

2 eq. di muressane — Muresside

Un eccesso d'ammoniaca scolorisce il liquido e produce coll'evaporazione dei cristalli d'ossalurato di ammoniaca. In questa reazione un equiv. di muressane assorbe un'equiv. d'ammoniaca e tre equiv. d'ossigeno, come dimostra l'equazione sequente

$$C^6Az^2H^4O^5+AzH^6+O^6=C^6Az^2H^7O^8$$

Muressane — Ossalurato di ammoniaca.

## Cacodile

Sottoponendo alla distillazione secca gli acetati alcalini con un egual peso di acido arsenioso, si ottiene un liquido molto volatile, di odore estremamente disgustoso, capace d'infiammarsi spontaneamente, il quale è da assai tempo conosciuto col nome di liquore di Cadet, per essere stato scoperto da un chimico di questo nome.

Le analisi di Dumas e di Bunsen hanno stabilito che questa sostanza ha la composizione seguente

$$C^4H^6AsO.$$

Bunsen l'ha distinta col nome di *Alcarsina*, ed avendo studiato attentamente le sue proprietà e le conversioni cui va soggetta, s'è assicurato che contiene un vero radicale organico di cui essa è l'ossido. La composizione di questo radicale che egli chiama *Cacodile* è espressa dalla formola

$$C^4H^6As.$$

Ecco la serie dei composti che forma:

| | |
|---|---|
| Cacodile. | $=C^4H^6As$ . . $=Kd$ |
| Ossido di cacodile . . | $=KdO$ |
| Acido cacodilico. . . | $=HO,KdO^5$ |
| Solfuro di cocodile. . | $=KdS$ |
| Seleniuro. . . . . | $=KdSe$ |
| Cianuro . . . . . | $=KdCy$ |
| Cloruro . . . . . | $=KdCh$ |
| Bromuro . . . . . | $=KdBr$ |
| Joduro. . . . . | $=KdI$ |
| Fluoruro . . . . . | $=KdFl$ |
| Ossicloruro . . . . | $=KdO+3KdCh$ |
| Ossibromuro . . . . | $=KdO+3KdBr$ |
| Cloruro di cacodile e di Rame | $=KdCh+Cu^2Ch$ |
| Ossiclururo di mercurio e di cacodile | $=KdO+2HgCh$ |
| Nitrato d'argento e di cacodile. | $=3KdOAgO+AzO^5$ |

**Cacodile.** Questo radicale è stato scoperto e separato da Bunsen.

Molte delle sue combinazioni sono capaci di somministrarlo riducendole con dei metalli. Quando si scaldano alcune goccie di solfuro di cacodile a 200°, o 300° con del mercurio, in una piccola storta di vetro, il metallo si ricuopre di uno strato di solfuro di mercurio, senza che si sviluppi nessun gas; la sostanza che distilla fuma considerevolmente all'aria, ed è un miscuglio di cacodile e di solfuro indecomposto. Volendo compiere

Digitized by Google

la decomposizione del solfuro di cacodile, converrebbe inalzare assai più la temperatura, ma in tal caso il radicale stesso si decompone. Perciò questa reazione non può esser messa a profitto per preparare il cacodile. La separazione di questo corpo riesce invece benissimo, trattando il suo cloruro coi metalli capaci di decomporre l'acqua, come lo zinco, il ferro e lo stagno.

Il Cacodile è un liquido incoloro, trasparente, dotato di un forte potere refrangente, di odore ributtante simile a quello dell'alcarsina. È velenosissimo, s'infiamma spontaneamente all'aria. Bolle a 170° e a —6° si solidifica e cristallizza. Il Cacodile puro si solidifica col tempo in una massa di aspetto nevoso.

Quando si fa giungere su di esso dell'aria, bolla a bolla, ne fissa l'ossigeno cangiandosi in ossido di cacodile e in acido cacodilico. Nell'ossigeno brucia con fiamma azzurra pallida, producendo dell'acqua, dell'acido carbonico, e dell'acido arsenioso. Brucia anche nel cloro.

Scaldato ad una temperatura di 400° o 500° C., in una campanina ricurva, si decompone interamente in arsenico metallico, ed in un miscuglio d'idrogeni carbonati.

Le reazioni chimiche del cacodile dimostrano che questo radicale funziona come un vero metallo, e più particolarmente come un metallo acidificabile, quale sarebbe p. es. il manganese. Ciò apparirà con evidenza nello studio delle sue combinazioni.

**Ossido di Cacodile o Alcarsina** $C^4H^6As,O$.—L'Alcarsina si produce nella decomposizione reciproca dell'acido acetico e dell'acido arsenioso.

Si ottiene distillando parti eguali d'acetato di potassa e d'acido arsenioso entro una storta di vetro, che si scalda fino al rosso, e raccogliendo il prodotto in un recipiente circondato di ghiaccio. Il liquido che vi si condensa è un miscuglio di alcarsina, di acqua, di acido acetico, di varj prodotti di decomposizione di quest'acido, e di un liquido arsenicato volatilissimo. Per purificare questo prodotto se ne toglie lo strato inferiore, si lava scuotendolo con dell'acqua, e si distilla su dell'idrato di potassa secco, raccogliendo il prodotto sotto a dell'acqua privata d'aria. Infine si ottiene anidro facendolo soggiornare su della calce o della barite anidra.

È un liquido etereo, incoloro e limpido, che bolle a 150°; a—23° si solidifica in pagliette bianche. Il suo odore ributtante rammenta quello dell'idrogeno arsenicato, e provoca le lacrime.

L'Alcarsina irrita la pelle, e presa internamente agisce come un veleno potente. È poco solubile nell'acqua, ma solubilissima nell'alcool e nell'etere; s'infiamma spontaneamente quando l'aria o l'ossigeno hanno un libero accesso; brucia con fiamma pallida spandendo dei fumi densi. Si scioglie nella potassa caustica colorandola di bruno; l'acido nitrico allungato la scioglie senza sviluppo di gas, ma col riscaldamento la soluzione si decompone. Versata in un vaso pieno di cloro o di vapori di bromo s'infiamma; lo stesso accade quando si bagna con acido nitrico fumante. Si combina all'acido solforico formando un composto cristallizzabile in aghi e solubile nell'acqua. Si unisce anche all'acido fosforico. Posto in rapporto cogl'idracidi, l'ossido di cacodile agisce come una base minerale; si forma da un lato un cloruro o un solfuro, e dall'altro dell'acqua. L'affinità dell'ossido di cacodile per l'ossigeno è così energica, che non solo vi si unisce direttamente, ma lo toglie anche a varj ossidi come a quelli di mercurio, di argento, e d'oro.

La produzione dell'ossido di cacodile offre un reattivo molto sensibile per distinguere l'arsenico dall'antimonio nelle ricerche di chimica legale. Quando si tratta il deposito nero ottenuto coll'apparecchio di Marsh con acqua aerata e calda fino a completa dissoluzione, che vi si aggiunge della potassa e dell'acido acetico, e si evapora a secco, si ottiene un residuo che se contiene l'arsenico, scaldato in un tubo di vetro esala il disgustosissimo odore dell'ossido di cacodile. L'ossido d'antimonio non offre questa reazione.

**Acido cacodilico o alcargene.** $=HO,C^4H^6AsO^5$— Quando si sottopone il cacodile alla influenza di un'ossidazione diretta, si formano contemporaneamente dell'ossido di cacodile, dell'acido Cacodilico ed un ossido intermedio. L'azione dell'ossigeno, convenientemente prolungata, somministra definitivamente dell'acido cacodilico, ma siccome la sua prepa-

razione con questo metodo è disgustosa, ed anche pericolosa a motivo della grande infiammabilità dell'alcarsina. Bunsen l'ottiene invece ponendo dell'ossido di mercurio in contatto dell'ossido di cacodile sotto l'acqua. In tal modo l'alcarsina si converte interamente, in pochi secondi, in acido cacodilico, che può essere purificato con una semplice cristallizzazione nell'alcool.

L'acido Cacodilico costituisce dei grandi prismi obliqui, vetrosi e perfettamente trasparenti, deliquescenti, solubilissimi nell'acqua, un poco meno nell'alcool, ed affatto insolubili nell'etere. È inodoro a differenza di tutti gli altri composti di cacodile, non è velenoso benchè contenga il 72 per °/₀ d'arsenico; otto grani di acido cacodilico sciolti nell'acqua ed iniettati nelle vene di un coniglio non hanno prodotto alcun sintoma di avvelenamento.

L'acido Cacodilico è più stabile della alcarsina, può sopportare un calore di 200° senza decomporsi. Gli acidi energici non hanno azione su di esso; in alcune circostanze si combina ad un equivalente d'acido azotico. È dotato di debole reazione acida, ed ha poca energia giacchè decompone con difficoltà anche i carbonati. I suoi sali sono solubili nell'acqua e cristallizzano nell'alcool.

**Solfuri di cacodile.** — Il cacodile si combina in tre proporzioni diverse allo zolfo, formando un protosolfuro, un bisolfuro e un persolfuro.

*Protosolfuro* o *Solfarsina*. — Si ottiene nella decomposizione dell'alcarsina coll'idrogeno solforato, ovvero distillando del cloruro di cacodile con del solfuro di bario.

È un liquido etereo di odore disgustoso, più pesante dell'acqua ed insolubile in questo veicolo.

*Bisolfuro*. — Il miglior mezzo di prepararlo consiste nell'aggiungere un equiv. di zolfo al protosolfuro di cacodile. Questo lo discioglie con sviluppo di calore, e si rappiglia in una massa cristallina. Sciogliendo questa massa nell'alcool anidro bollente, e allungando la soluzione con alcool diluito si depositano a poco a poco de' bei cristalli bianchi che hanno una composizione costante. La loro analisi ha dato

$$C^4H^6AS,S^2$$

Il mercurio lo riduce all'ordinaria temperatura allo stato di KdS, ma a 200° gli toglie il secondo equiv. di zolfo.

*Il Persolfuro* non esiste allo stato libero, ma combinato alle solfobasi costituisce i *Solfo-cacodilati*. Queste combinazioni hanno molta stabilità e sopportano senza decomporsi una temperatura di 100°. Si ottengono versando una soluzione alcoolica di un acetato o di un cloruro in una soluzione alcalina di bisolfuro di cacodile. Due equiv. di bisolfuro di cacodile reagiscono sopra un equivalente d'ossido o di cloruro metallico, in modo da formare un equiv. di solfo-cacodilato metallico ed un equiv. d'ossido o di cloruro di cacodile. Infatti

$$2KdS^2+MCh=KdS^2MS+KdCh.$$

Il Solfo-cacodilato di rame è una polvere fine di color giallo d'uovo; quello d'oro è giallo biancastro; quello di bismuto è in lunghi aghi capillari, e quello di piombo è in sagglie bianche perlacee.

Il cloruro, l'ioduro, il bromuro, il fluoruro ed il cianuro di cacodile ottengonsi distillando l'alcarsina cogl'idracidi corrispondenti. Questi composti hanno poca importanza, e ad eccezione del cianuro non sono velenosi. Questo però è il veleno più potente che si conosca.

**Ossicloruro di Cacodile.** Questo composto si ottiene distillando il cloruro di cacodile sull'acido idroclorico liquido, si purifica distillando su della creta fuori del contatto dell'aria. La sua composizione è espressa da

$$C^4H^6AsO+3(C^4H^6AsCh)$$

che ci rappresenta una combinazione di un equiv. d'ossido di cacodile, e tre equiv. di cloruro dello stesso radicale. La reazione che dà origine a questo composto consiste nella decomposizione reciproca di un equiv. d'acqua dell'acido cloridrico e di uno di cloruro di cacodile, da cui resulta la formazione di un nuovo

quivalente d'acido cloridrico, e un equivalente d'ossido di cacodile che si combina a tre equivalenti di cloruro di cacodile indecomposto.

3KdCh+Kd Ch =4 eq. di cloruro di cacodile
O H=1 eq. d'acqua dell'acido cloridrico

3KdCh+KdO+ ChH
Ossicloruro di cacodile Acido cloridrico.

L'ossicloruro di cacodile è un liquido incoloro, oleoso, che forma una massa cristallina col raffreddamento, attira l'umidità dell'aria e spande dei fumi. Scaldato a 180° si decompone, e operando in una storta si ha un residuo d'acido arsenico, mentre distilla un percloruro di cacodile.

L'**Ossijoduro** e l'**Ossibromuro di cacodile** ottengonsi come il precedente.

**Ossicloruro di cacodile e di mercurio.** $KdO,Hg^2Ch^2$. — Quando si tratta una soluzione alcoolica, allungata, di ossido di cacodile con una soluzione di bicloruro di mercurio, si forma un precipitato abbondante d'Ossicloruro di cacodile e di mercurio, cioè d'un composto d'ossido di cacodile e di bicloruro di mercurio; e l'odore penetrante della soluzione sparisce completamente. Si spreme il precipitato, si scioglie nell'acqua bollente e si fa cristallizzare a più riprese.

L'**Ossicloruro di cacodile e di rame** ottiensi versando una soluzione alcoolica di deutocloruro di rame in una soluzione alcoolica d'acido cacodilico. Si precipita una polvere giallo-verdastra inalterabile all'aria e solubile nello acido cloridrico. L'analisi di questo precipitato ha condotto alla formola

$$2(CuOKd^2O^3)+7CuCh$$

# CLASSE SECONDA

## *Radicali ipotetici*

### SEZIONE I.

RADICALI DI ORIGINE ANALOGA ALL'AMMONIO

—

## Etile

L'Etile è il radicale ipotetico dei composti che traggono origine dall'alcool o spirito di vino. La composizione che gli è stata assegnata è $C^4H^5$=Ae.

La storia dei composti cui serve di radicale forma uno dei più estesi e dei più importanti soggetti della chimica organica.

**Dell'alcool.** — A tutti è noto che le proprietà toniche ed inebrianti del vino sono dovute all'alcool che v'è contenuto. Questo principio non esiste già formato nel mosto o nel succo dell'uva, ma è il prodotto di quell'azione spontanea e tumultuosa che si genera nel loro contatto, conosciuta anche volgarmente col nome di *Fermentazione*. La causa di questo fenomeno è riposta nell'azione che il principio azotato contenuto nel mosto esercita sulla sostanza zuccherina del succo dell'uva. Detto principio azotato agisce come fermento; la sua azione si limita a produrre una diversa disposizione nelle molecole dello zucchero d'uva, per la quale ha luogo la produzione dell'alcool e dell'acido carbonico. Infatti la composizione dello zucchero d'uva è eguale alla somma degli elementi di due equivalenti di alcool e di quattro d'acido carbonico.

$C^8H^{12}O^4$ =2 equiv. d'alcool
$C^4$ $O^8$ =4 equiv. d'acido carbonico

$C^{12}H^{12}O^{12}$=1 equiv. di zucchero d'uva.

Delle esperienze esattissime provano che

realmente i prodotti della fermentazione dello zucchero d'uva sono in questo rapporto. Dunque nella formazione dell'alcool non intervengono nè i principj dell' aria nè quelli del fermento.

Tutti i liquidi zuccherini sono capaci di somministrare dell' alcool sotto la influenza di un fermento: il sugo delle mele, quello delle ciliege e dell' orzo germogliato sono in questo caso (1). La fermentazione che produce questo liquido prende il nome di *alcoolica* o *spiritosa*.

Tutti i liquidi zuccherini che hanno fermentato forniscono dell'alcool colla distillazione, giacchè è questo il più volatile dei loro principj; ma in tal modo ottenuto contiene sempre una grande quantità d'acqua, che la fisica insegna a valutare per mezzo dell' *Alcoolometro*.

Si chiama *Acquavite* un liquido alcoolico che contiene 50 a 52 p°/₀ d'alcool, e che ha in conseguenza il peso specifico di 0,95 o 0,94: è il primo prodotto della distillazione del vino. Per mezzo di ripetute distillazioni, che diconsi *rettificazioni*, si riduce a diversi gradi successivi di concentrazione. È allora che prende il nome di Alcool o di Spirito di vino.

L'*Alcool rettificato* deve contenere 66 o 70 p°/₀ di alcool puro; il suo peso specifico è di 0,89 o di 0,88. Queste determinazioni si riferiscono ad una temperatura di 15°,5 C.

Ecco il rapporto che esiste a questa temperatura fra la densità dei varj alcool, e la quantità centesimale di alcool puro che contengono.

| Densità | Quantità d'alcool in centesimi |
|---|---|
| 0,7947 | 100. |
| 0,8168 | 95. |
| 0,8346 | 90. |
| 0,8502 | 85. |
| 0,8643 | 80. |
| 0,8779 | 75. |
| 0,8907 | 70. |
| 0,9027 | 65. |
| 0,9141 | 60. |
| 0,9248 | 55. |
| 0,9348 | 50. |
| 0,9440 | 45. |
| 0,9523 | 40. |
| 0,9595 | 35. |
| 0,9656 | 30. |

(1) Il *Sidro* è il prodotto della fermentazione del sugo delle mele, il *Kirsche* del sugo delle ciliege, e la *Birra* dell'orzo germogliato.

TAVOLA DI MAROSEAU

*dei Pesi specifici dell'Alcool, corrispondenti ai varj gradi dell'o Alcoolometro di Gay-Lussac*

| GRADI DELL' ALCOOLOMETRO | PESI SPECIFICI |
|---|---|
| 0 | 1,000 |
| 1 | 0,999 |
| 2 | 0,997 |
| 3 | 0,996 |
| 4 | 0,994 |
| 5 | 0,993 |
| 6 | 0,992 |
| 7 | 0,990 |
| 8 | 0,989 |
| 9 | 0,988 |

TAVOLA DI LOEWITZ

*dei Pesi specifici dell' Alcool, corrispondenti alle quantità ponderabili di Alcool assoluto*

| ALCOOL | ACQUA | PESI SPECIFICI a 20° C. | PESI SPECIFICI a 16° C. |
|---|---|---|---|
| 100 | 0 | 0,791 | 0,796 |
| 99 | 1 | 0,794 | 0,798 |
| 98 | 2 | 0,797 | 0,801 |
| 97 | 3 | 0,800 | 0,804 |
| 96 | 4 | 0,803 | 0,807 |
| 95 | 5 | 0,805 | 0,809 |
| 94 | 6 | 0,808 | 0,812 |
| 93 | 7 | 0,811 | 0,815 |
| 92 | 8 | 0,813 | 0,817 |
| 91 | 9 | 0,816 | 0,820 |

Digitized by Google

| GRADI DELL' ALCOOLOMETRO | PESI SPECIFICI | ALCOOL | ACQUA | PESI SPECIFICI a 20° C. | PESI SPECIFICI a 16° C. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0,987 | 90 | 10 | 0,818 | 0,822 |
| 11 | 0,986 | 89 | 11 | 0,821 | 0,825 |
| 12 | 0,984 | 88 | 12 | 0,823 | 0,827 |
| 13 | 0,983 | 87 | 13 | 0,826 | 0,830 |
| 14 | 0,982 | 80 | 14 | 0,828 | 0,832 |
| 15 | 0,981 | 85 | 15 | 0,831 | 0,835 |
| 16 | 0,980 | 84 | 16 | 0,834 | 0,838 |
| 17 | 0,979 | 83 | 17 | 0,836 | 0,840 |
| 18 | 0,978 | 82 | 18 | 0,839 | 0,843 |
| 19 | 0,977 | 81 | 19 | 0,842 | 0,846 |
| 20 | 0,976 | 80 | 20 | 0,844 | 0,848 |
| 21 | 0,975 | 79 | 21 | 0,847 | 0,851 |
| 22 | 0,974 | 78 | 22 | 0,849 | 0,853 |
| 23 | 0,973 | 77 | 23 | 0,851 | 0,855 |
| 24 | 0,972 | 76 | 24 | 0,853 | 0,857 |
| 25 | 0,971 | 75 | 25 | 0,856 | 9,860 |
| 26 | 0,970 | 74 | 26 | 0,859 | 0,863 |
| 27 | 0 969 | 73 | 27 | 0,861 | 0,865 |
| 28 | 0,968 | 72 | 28 | 0,863 | 0,867 |
| 29 | 0,967 | 71 | 29 | 0,866 | 0,870 |
| 30 | 0,960 | 70 | 30 | 0,868 | 0,871 |
| 31 | 0,965 | 69 | 31 | 0,870 | 0,874 |
| 32 | 0,964 | 68 | 32 | 0,872 | 0,875 |
| 33 | 0,963 | 67 | 33 | 0,875 | 0,879 |
| 34 | 0,962 | 66 | 34 | 0,877 | 0,880 |
| 35 | 0,900 | 65 | 35 | 0,880 | 0,883 |
| 36 | 0,959 | 64 | 36 | 9,882 | 0,886 |
| 37 | 0 957 | 63 | 37 | 0,885 | 0,889 |
| 38 | 0,950 | 62 | 38 | 0,887 | 0,891 |
| 39 | 0,954 | 01 | 39 | 0,889 | 0,893 |
| 40 | 0,953 | 60 | 40 | 0,892 | 0,896 |
| 41 | 0,951 | 59 | 41 | 0,894 | 0,898 |
| 42 | 0,949 | 58 | 42 | 0,896 | 0,900 |
| 43 | 0,948 | 57 | 43 | 0,899 | 0,903 |
| 44 | 0,946 | 56 | 44 | 0,901 | 0,904 |
| 45 | 0,945 | 55 | 45 | 0,903 | 0,905 |
| 46 | 0,943 | 54 | 46 | 0,905 | 0,908 |
| 47 | 0,941 | 53 | 47 | 0,907 | 0,910 |
| 48 | 0,940 | 52 | 48 | 0,909 | 0,912 |
| 49 | 0,938 | 51 | 49 | 0,912 | 0,915 |
| 50 | 0,936 | 50 | 50 | 0,914 | 0,917 |
| 51 | 0,934 | 49 | 51 | 0,917 | 0,920 |
| 52 | 0,932 | 48 | 52 | 0,919 | 0,922 |
| 53 | 0,930 | 47 | 53 | 0,921 | 0,924 |
| 54 | 0,928 | 40 | 54 | 0,923 | 0,926 |
| 55 | 0,926 | 45 | 55 | 0,925 | 0,928 |
| 56 | 0,924 | 44 | 56 | 0,927 | 0,930 |
| 57 | 0,922 | 43 | 57 | 0,930 | 0,932 |
| 58 | 0,920 | 42 | 58 | 0,933 | 0,930 |

| GRADI DELL' ALCOOLOMETRO | PÈSI SPECIFICI | ALCOOL | ACQUA | PESI SPECIFICI a 20° C. | PESI SPECIFICI a 16° C. |
|---|---|---|---|---|---|
| 59 | 0,918 | 41 | 59 | 0,934 | 0,937 |
| 60 | 0,915 | 40 | 60 | 0,935 | 0,939 |
| 61 | 0,913 | 39 | 61 | 0,938 | 0,941 |
| 62 | 0,911 | 38 | 62 | 0,940 | 0,943 |
| 63 | 0,909 | 37 | 63 | 0,942 | 0,945 |
| 64 | 0,906 | 36 | 64 | 0,944 | 0,947 |
| 65 | 0,904 | 35 | 65 | 0,946 | 0,949 |
| 66 | 0,902 | 34 | 66 | 0,948 | 0,951 |
| 67 | 0,899 | 33 | 67 | 0,950 | 0,953 |
| 68 | 0,896 | 32 | 68 | 0,952 | 0,955 |
| 69 | 0,893 | 31 | 69 | 0,954 | 0,957 |
| 70 | 0,891 | 30 | 70 | 0,956 | 0,958 |
| 71 | 0,888 | 29 | 71 | 0,957 | 0,960 |
| 72 | 0,886 | 28 | 72 | 0,959 | 0,962 |
| 73 | 0,884 | 27 | 73 | 0,961 | 0,963 |
| 74 | 0,881 | 26 | 74 | 0,963 | 0,965 |
| 75 | 0,879 | 25 | 75 | 0,965 | 0,967 |
| 76 | 0,876 | 24 | 76 | 0,966 | 0,968 |
| 77 | 0,874 | 23 | 77 | 0,968 | 0,970 |
| 78 | 0,871 | 22 | 78 | 0,970 | 0,972 |
| 79 | 0,868 | 21 | 79 | 0,971 | 0,973 |
| 80 | 0,865 | 20 | 80 | 0,973 | 0,975 |
| 81 | 0,863 | 19 | 81 | 0,974 | 0,976 |
| 82 | 0,860 | 18 | 82 | 0,976 | |
| 83 | 0,857 | 17 | 83 | 0,977 | |
| 84 | 0,854 | 16 | 84 | 0,978 | |
| 85 | 0,851 | 15 | 85 | 0,980 | |
| 86 | 0,848 | 14 | 86 | 0,981 | |
| 87 | 0,845 | 13 | 87 | 0,983 | |
| 88 | 0,842 | 12 | 88 | 0,985 | |
| 89 | 0,838 | 11 | 89 | 0,986 | |
| 90 | 0,835 | 10 | 90 | 0,987 | |
| 91 | 0,832 | 9 | 91 | 0,988 | |
| 92 | 0,829 | 8 | 92 | 0,989 | |
| 93 | 0,826 | 7 | 93 | 0,991 | |
| 94 | 0,822 | 6 | 94 | 0,992 | |
| 95 | 0,818 | 5 | 95 | 0,994 | |
| 96 | 0,814 | 4 | 96 | 0,995 | |
| 97 | 0,810 | 3 | 97 | 0,997 | |
| 98 | 0,805 | 2 | 98 | 0,998 | |
| 99 | 0,800 | 1 | 99 | 0,999 | |
| 100 | 0,795 | | 100 | 1,000 | |

Digitized by Google

Colla semplice distillazione non si riesce a privare l'alcool di tutta l'acqua che può contenere. Quando si vuole ottenere dell'alcool puro (*Alcool assoluto*) si ricorre a delle sostanze che ritengono l'acqua con avidità e le impediscono di distillare coll'alcool.

La calce viva è di tutte queste sostanze quella che dev'essere impiegata di preferenza. Il cloruro di calcio e la potassa caustica potrebbero servire in sua vece, ma con molto minor vantaggio: l'alcool che somministrano contiene sempre un po' d'acqua.

Per preparare l'alcool assoluto colla calce viva, s'introduce questa sostanza ben polverizzata nell'alambicco in cui si vuole operare la distillazione, quindi vi si versa sopra un peso eguale di spirito di vino del commercio; s'abbandona il miscuglio al riposo per ventiquattro ore, e si distilla con molta lentezza. Le ultime porzioni contengono sempre un po' d'acqua e devono essere separate.

Sono stati proposti anche altri metodi per la rettificazione dell'alcool, ma non devono considerarsi come metodi pratici; nonostante sono molto interessanti, e gettano molta luce sulle proprietà dell'alcool.

Se si pone nel vuoto dello spirito di vino accanto ad un vaso pieno di calce viva, lo spirito di vino perde a poco a poco l'acqua e si converte in alcool assoluto. Questo fenomeno è facile a concepirsi; la calce non avendo affinità pel vapore alcoolico non ne spoglia lo spazio, e questo una volta saturo non ne può ricevere di più; l'acqua invece a misura che si evapora è assorbita dalla calce e vi si condensa totalmente.

Lo spirito di vino può anche disidratarsi racchiudendolo in vessiche di membrana animale, giacchè l'acqua che contiene è sola capace di bagnare la membrana e di evaporarsi lentamente nell'aria, mentre l'alcool si concentra. Questo fatto è stato osservato anche dalle persone che fanno il contrabbando dei liquori spiritosi racchiudendoli in vessiche animali capaci di nascondersi con facilità. Quando il liquore giunge al luogo di sua destinazione si trova sempre diminuito di volume e aumentato di forza spiritosa. È chiaro però che l'alcool sciogliendo i principj grassi delle membrane animali perde la sua purità e non può servire agli usi chimici.

La composizione dell'alcool assoluto è espressa dalla formola

$$C^4H^6O^2$$

Esso è un liquido trasparente, fluidissimo e mobilissimo, del peso specifico di 0,792 a 16 R. Bolle alla temperatura di 78°,4 C.; non si è potuto ancora solidificare, anche raffreddandolo fino a 59° sotto 0°. Ha un potere refrangente assai considerevole; il suo odore è piacevole, penetrante ed inebriante. Non conduce l'elettricità; è infiammabilissimo, e produce bruciando dell'acido carbonico e dell'acqua se l'ossigeno è in quantità sufficiente; deposita invece del carbone se l'ossigeno è scarso. La sua fiamma azzurra è estremamente debole, molte sostanze estranee ne alterano il colore; il nitrato di stronziana le dà una tinta rossa, il cloruro di rame e l'acido borico la coloriscono di verde.

L'Alcool assorbe rapidamente l'umidità dell'aria; toglie egualmente l'acqua alle sostanze animali colle quali si pone in contatto, e per tal motivo serve a conservare le preparazioni anatomiche. La sua combinazione coll'acqua è accompagnata da sviluppo di calore; quando si mescola col ghiaccio la temperatura si abbassa al di sotto di 0°. L'alcool è un ottimo dissolvente; scioglie molti sali minerali, i solfuri alcalini, un gran numero di acidi e di basi organiche; è il miglior dissolvente degli olj volatili e delle resine. Le soluzioni alcooliche di queste varie sostanze sono distinte in farmacia col nome di *Tinture*.

L'ossigeno atmosferico non ha azione sull'alcool all'ordinaria temperatura.

Facendo bruciare l'alcool per mezzo di un lucignolo intorno a cui sia stato avvolto a spira un filo di platino, ed estinguendo ad un tratto la fiamma, si osserva che il filo di platino resta incandescente finchè rimane dell'alcool nella lampada. Ciò è dovuto alla lenta combustione dei vapori alcoolici che traversano la spira metallica fortemente riscaldata; però la loro combustione è incompleta, e oltre l'acido carbonico e l'acqua si forma dell'acido acetico e dell'acido formico. Il miscuglio di questi prodotti fu distinto in principio col nome di *Acido Lampico*.

Un altro modo di produrre l'incompleta combustione dei vapori alcoolici consiste nel fare evaporare una piccola quantità

d'alcool sotto l'influenza del nero di platino ad una bassa temperatura. L' esperienza deve operarsi sotto una campana di cristallo. Il primo prodotto di tale azione è un corpo che descriveremo fra breve sotto il nome di *Aldeide* ($C^4H^4O^2$); ma esso non tarda a subire una maggiore ossidazione e a convertirsi in acido acetico ($C^4H^4O^4$). L' alcool si trasforma in aldeide per la combustione di due equiv. d'idrogeno. Infatti

$$(C^4H^6O^2 - H^2 = C^4H^4O^2$$
Alcool — Aldeide.

L'aldeide sotto l' influenza del nero di platino assorbe altri due equiv. d'ossigeno e si converte in acido acetico. Infatti

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4$$
Aldeide — Acido acetico

Se si sostituisce dell'ossigeno puro all'aria atmosferica, il nero di platino determina una viva combustione dell'alcool. Gettando del nero di platino inzuppato d'alcool in un recipiente pieno di gas ossigeno accade spesso una forte esplosione.

L' alcool scioglie alcuni millesimi di zolfo ed una quantità poco maggiore di fosforo; assorbe anche il cloro, ma ne è decomposto prontamente; si forma dell'acido cloridrico e varj altri prodotti che studieremo in seguito. Il bromo vi esercita un azione affatto simile; l'iodio v'è solubilissimo, e la sua soluzione costituisce la così detta tintura d' iodio, dalla quale l'acqua precipita questo corpo. Essa decomponesi lentamente, specialmente sotto l'influenza del calore, producendo dello acido idrojodico.

Rimarchevole è l'azione degli acidi sull'alcool. Questo liquido scioglie quasi tutti gli acidi energici e reagisce su di essi in varj modi diversi a seconda della loro natura. Talvolta perde un equiv. d'acqua e si converte in un prodotto più volatile detto *Etere*. Cogli acidi solforico, fosforico, arsenico e fluoborico agisce in tal modo.

In questo caso l'alcool $C^4H^6O^2$ perdendo HO si converte in $C^4H^5O$ che esprime la composizione dell'Etere.

Talora l'acido s' impadronisce dell' idrogeno carbonato $C^4H^5$ combinato ad un equiv. d'ossigeno, cioè allo stato di etere, e costituisce un sale neutro in cui $C^4H^5O$ fa l'ufficio di una base metallica e $C^4H^5$ di un vero metallo corrispondente all'ammonio. Tale è il caso degli acidi idroclorico, idrojodico, idrobromico, acetico, ossalico, benzoico ec. ec. È però da osservarsi che i primi tre acidi non si combinano direttamente alla base $C^4H^5O$, ma si decompongono formando acqua ed un cloruro, un bromuro o un loduro del metallo ipotetico $C^4H^5$, come avviene precisamente quando reagiscono sulle basi minerali.

Talvolta l'acido si unisce alla base medesima dell'alcool costituendo dei sali acidi che neutralizzati con delle basi minerali formano dei sali doppj. Sono questi sali acidi, che distinguonsi coi nomi di acidi solfovinico, fosfovinico, ossalovinico e arseniovinico, essendo soltanto gli acidi solforico, fosforico, ossalico e arsenico che si combinano in tal modo coll'etere.

Finalmente, qualche volta, l'acido agisce sull' alcool come sopra un combustibile cedendogli dell' ossigeno. Tale è il caso degli acidi clorico, bromico e cromico.

Queste sono le principali proprietà dello alcool e le più importanti trasformazioni cui va soggetto. Esse rivelano la sua costituzione e mostrano che la formola $C^4H^6O^2$ che ne esprime la composizione deve considerarsi formata di $C^4H^5O+HO$; e che $C^4H^5O$ è l' ossido di un radicale organico che funziona come un metallo. Questo radicale è l'Etile; il suo ossido è l'Etere; e l' Alcool è l' idrato di quest' ossido.

I sali neutri a base d'ossido d'etile sono i così detti *Eteri composti*: le combinazioni dei corpi alogeni con questo radicale costituiscono gli eteri idroclorico, idrobromico e idrojodico.

Ecco la serie dei principali composti dell'etile.

$C^4H^5$ . . . *Etile*
$C^4H^5O$. . . *Ossido d'Etile o Etere*
$C^4H^5O+HO$ . *Idrato d'ossido d'etile* o *Alcool*
$C^4H^5Cl$ . . *Cloruro d'etile* o *Etere idroclorico*
$C^4H^5Br$. . . *Bromuro d'etile* o *Etere idrobromico*
$C^4H^5O+A=$. *Sale a base d'ossido d'etile o Etere composto.*

**Dell'Etere** $C^5H^4O$=AcO.=*Ossido d' etile* (a). L' Etere si ottiene non solo nella reazione degli acidi solforico e fosforico sull'alcool; ma ancora in quella del fluoruro di boro, del cloruro di stagno e del cloruro di zinco sullo stesso liquido. Si suole preparare ordinariamente facendo reagire 9 parti di acido solforico sopra cinque di alcool. Il miscuglio dei due liquidi si fa in un vaso circondato d'acqua fredda, versando l'acido a poco per volta sull'alcool e agitando continuamente.

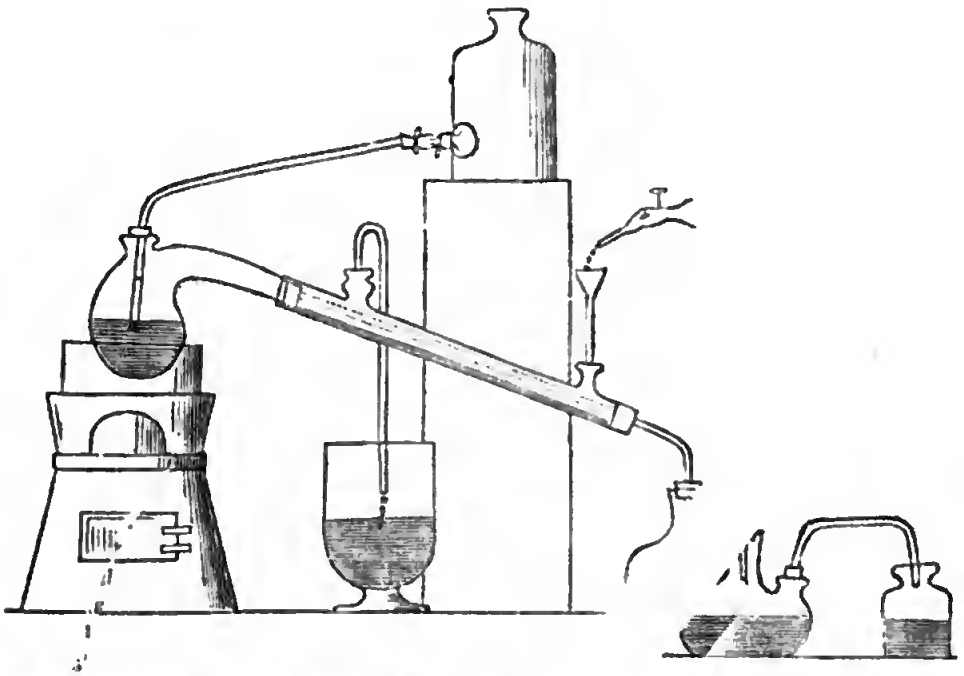
L'apparecchio destinato alla distillazione del miscuglio consiste in una storta spaziosa e tubulata munita di un' allunga e d'un matraccio tubulato a lungo collo. La storta dev'esser posta sopra un bagno di rena e il pallone in un catino pieno d' acqua fresca che deve rinnovarsi sovente.

Sarebbe più vantaggioso servirsi del refrigerante di Liebig in cui l' etere che distilla è costretto a traversare un serpentino o anche un tubo diritto continuamente bagnato da una corrente d'acqua fredda (V. fig 17).

L'apparecchio essendo montato, s'introduce nella storta il miscuglio ancor caldo e si porta rapidamente all'ebullizione. La tubulatura della storta dovrà esser chiusa con un turacciolo di sughero traversato da un tubo di vetro affilato nella sua estremità inferiore che pescherà nel liquido della storta per tre o quattro centimetri. La parte superiore di questo tubo sarà ripiegata ad angolo e posta in comunicazione, per mezzo di un tubo di gomma elastica, col robinetto di un recipiente pieno di alcool, situato ad una certa distanza dal fornello. Questa disposizione ha per iscopo d'introdurre a volontà dell'alcool nella storta

Quando sarà distillato un volume di liquido eguale al quarto o al quinto circa dell' alcool impiegato , s' introdurrà nella storta una nuova quantità di questo liquido

17



aprendo il robinetto del recipiente che lo contiene , e regolando il getto in maniera che l'ebullizione non sia mai interrotta, e che il allo di te miscuglio della storta resti sempre stesso livello. Introdotto tutto l'alcool cui si vuol disporre, l'operazione sarà terminata. Il prodotto della distillazione, che è un miscuglio d'acqua, d'etere, d'alcool, e di varj altri prodotti che impareremo a conoscere, dev'essere rettificato. Vi si ag-

(a) Questo prodotto è conosciuto fino dal 1544, epoca nella quale fu preparato per la prima volta dall' alchimista Valerio.

giunge un sesto del suo peso di sotto carbonato di potassa, si agita il miscuglio, e si distilla in una storta munita di un apparecchio refrigerante. La distillazione si eseguisce a bagnomaria, e dev'essere condotta lentamente: si raccolgono i due terzi della quantità di liquido posta a distillare, e in tal modo si ottiene un'etere perfettamente puro.

La teoria dell'eterificazione è assai complicata, e si appoggia su dei fatti che non abbiamo per anco esaminati; perciò la esporremo in seguito. Basti per ora avvertire che nell'eterificazione l'alcool perde un equiv. d'acqua, che l'acido solforico non entra minimamente nella composizione dell'etere, e che una piccola quantità di esso è capace di trasformare in etere una quantità d'alcool comunque grande.

L'etere è un liquido incoloro, limpidissimo, di una mobilità estrema. Il suo peso specifico è di 0,7154 a 20°C; possiede un considerevole potere refrangente, e non è conduttore dell'elettricità. È estremamente volatile, bolle a 35°,6C; gettato sui corpi caldi sottrae loro nell'evaporarsi una grande quantità di calorico, per cui versato sulle mani vi produce una viva sensazione di freddo. Se si bagna con etere la palla del termometro circondata di colone e si agita nell'aria, la colonna del mercurio scende varj gradi sotto zero. A 31° sotto zero l'etere comincia a cristallizzare in lamine bianche e lucenti, ed a —44° forma una massa solida bianca e cristallina. Rimarchevole è l'odore grato e penetrante dell'etere, il suo sapore è fresco ed aromatico. I suoi vapori respirati in una certa dose producono una forte ebbrezza, e distruggono la sensibilità. Questa proprietà è stata recentemente applicata nella Chirurgia per eseguire le operazioni senza produrre dolore. L'umanità deve questo benefizio all'Americano Jackson. (1)

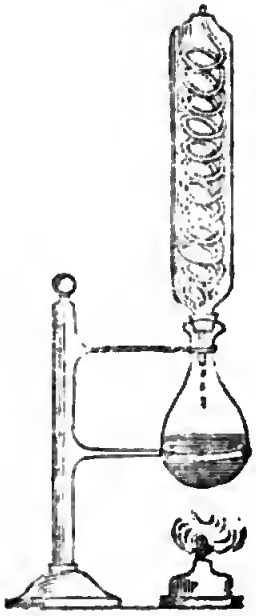
L'Etere è dotato d'immensa combustibilità, s'infiamma con una prontezza estrema, la sua fiamma è bianca, fuliginosa e più risplendente di quella dell'alcool. Quest'ultima proprietà è dovuta alla maggior quantità di carbono che contiene rapporto all'idrogeno. Un miscuglio di vapor d'etere e d'aria ovvero di ossigeno, possiede una gran forza esplosiva.

Si scioglie in dieci parti d'acqua e in tutte le proporzioni nell'alcool e negli oli grassi e nei volatili. Combinandosi all'acqua ricostituisce l'alcool. Esposto in contatto dell'aria e della luce, si altera lentamente assorbendo dell'ossigeno e si converte gradatamente in acido acetico ed acqua. I vapori d'etere fatti passare attraverso un tubo di vetro incandescente si decompongono in aldeide e idrogeno carbonato. Il cloro gassoso distrugge immediatamente l'etere. Facendo cadere alcune goccie di questo liquido in un recipiente pieno di gas cloro, si produce una forte esplosione accompagnata dalla produzione d'una fiamma rossa e da un abbondante deposito di carbone. Se si tenta di far passare una corrente di gas cloro attraverso l'etere, ogni bolla vi produce un'infiammazione; si produce dell'acido cloridrico, e del carbone è posto in libertà. Si evita questo fenomeno circondando di ghiaccio il recipiente dell'etere. Allora oltre l'acido cloroidrico si forma un altro prodotto clorato oleoso detto Etere clorurato ($C^4H^8Cl^2O$), il quale posto in contatto della potassa caustica fornisce del cloruro di potassio e dell'acetato di potassa. L'etere scioglie il bromo con molta facilità; lo toglie perfino all'acqua prendendo un color rosso giallastro. La soluzione eterea di bromo abbandonata a se per qualche tempo si altera, perde il suo colore, e finisce per contenere dell'acido idrobromico ed una combinazione eterea di bromo. L'iodio si scioglie nell'etere e vi agisce in un modo simile al bromo. Il fosforo e lo zolfo vi si sciolgono pure in piccola proporzione. L'acido solforico reagisce sull'etere sia a freddo che a caldo, dando luogo a molti prodotti di cui tratteremo. L'acido nitrico coll'ajuto del calore lo converte in aldeide, acido formico, acido ossalico ed acido carbonico. L'acido cloridrico reagendo sull'etere produce del cloruro di etile. Gli alcali anidri sono senz'azione sull'etere alla temperatura ordinaria, ma operando sotto l'influenza della aria e di un leggiero calore danno luogo alla formazione di acetati e di formiati alcalini.

L'etere scioglie varj cloruri, come per es. quelli di mercurio, di zinco e di oro, ed un gran numero di prodotti organici insolubili negli altri veicoli. Perciò è impiegato con sommo vantaggio nella separazio-

(1) Le prime applicazioni dell'eterizzazione alle operazioni chirurgiche furono fatte a Boston nel Novembre del 1846.

18



ne dei principj immediati organici. Accade sovente in queste operazioni di dover portare l'etere ad ebullizione, e in tal circostanza, onde evitare la dispersione de'suoi vapori, si ricorre ad un apparecchio assai semplice (fig. 18). Esso consiste in un grosso cilindro di vetro traversato in tutta la sua lunghezza da un serpentino parimente di vetro, aperto alle sue estremità. L'orifizio inferiore del serpentino sbocca al di fuori del turacciolo di sughero che chiude il cilindro. Questo deve essere riempito d'acqua fredda, e adattato convenientemente al di sopra del pallone in cui si vuole far bollire l'etere sulla sostanza che deve cedergli i suoi principj solubili. Si riscalda il pallone con una piccola lampada ad alcool, avendo cura che l'ebullizione dello etere non divenga mai troppo forte. I vapori eterei traversano il serpentino raffreddato dall'acqua che lo circonda, vi si condensano, e ricadono a goccie nel pallone. Quando la loro condensazione diviene troppo abbondante, quando cioè il serpentino lascia cadere un filo continuo di liquido, conviene sospendere il riscaldamento finchè i vapori non tornano a cadere a goccie disunite e rade.

Operando in tal modo si può prolungare moltissimo l'ebullizione dell'etere senza la minima perdita e il minimo pericolo.

**Cloruro d'etile o Etere cloridrico** $=C^4H^5Ch=AeCh$. — Questo prodotto che anticamente conoscevasi coi nomi di *Spirito di sale vinoso*, *Spirito di sale dolcificato*, *Etere marino*, si ottiene distillando l'alcool coll'acido cloridrico, ovvero con dei cloruri poco stabili come i cloruri d'antimonio, di stagno, di platino ec., od anche distillando un miscuglio di alcool, di sal marino fuso e di acido solforico concentrato. In tutti questi casi l'acido idroclorico reagisce sull'ossido di etile e produce il cloruro d'etile.

L'apparecchio più adattato a prepararlo consiste in una storta tubulata e munita di un tubo di sicurezza, comunicante con una bottiglia di Woulf a tre tubulature riempita d'acqua fino a metà e fornita pure di un tubo di sicurezza. Questa bottiglia comunica, per mezzo di un lungo tubo pieno di cloruro di calcio, con una provetta circondata da un miscuglio frigorifico nella quale l'etere cloridrico deve condensarsi. (V. fig. 19)

L'acqua della bottiglia di Woulf è destinata a spogliare l'etere dell'acido cloridrico e dell'alcool che suol trascinare, e il cloruro di calcio è destinato a toglierli l'umidità. Si raccoglie in un bagno frigorifico atteso la sua immensa volatilità. Si potrebbe anche raccogliere allo stato di gas operando in un bagno d'acqua alla temp. di $+20°$ e rimpiazzando la provetta con delle campane di vetro.

L'etere cloridrico è un liquido incoloro di odore penetrante un poco agliaceo, bolle a $+11°C$: il suo peso specifico è di 0,874 a $+5°$. Non arrossa il tornasole, si scioglie in 24 parti d'acqua, e produce una soluzione che possiede un sapore fresco ed aromatico; non precipita il nitrato d'argento. Brucia con fiamma luminosa verde sui margini sviluppando dei vapori di acido cloridrico. Passando attraverso un tubo incandescente si decompone in acido cloridrico e idrogeno carbonato.

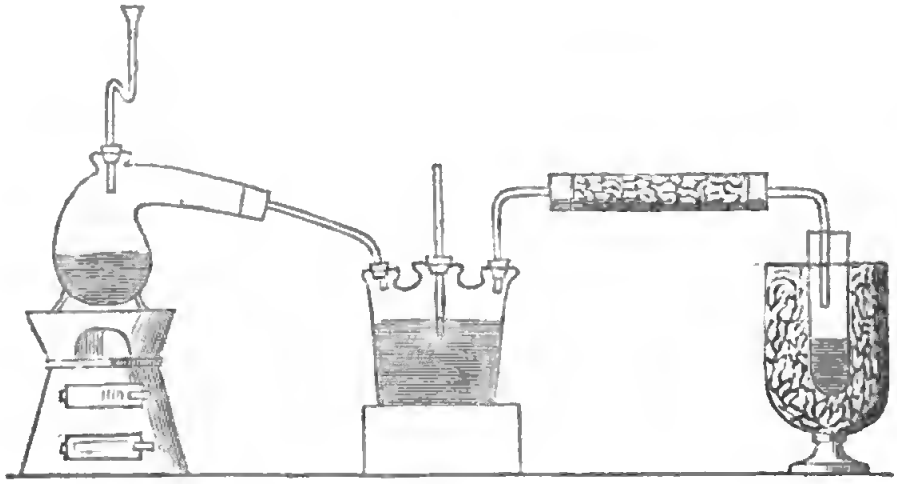
Gl' idrati alcalini lo decompongono molto lentamente producendo un cloruro metallico e dell'idrato d'ossido di etile. Si mescola in tutte le proporzioni all'alcool.

Gli acidi idrobromico, idrojodico e idrocianico reagendo sull'alcool producono il

**Bromuro d'etile o Etere idrobromico** $=C^4H^5Br$

l'**Ioduro d'etile o Etere idrojodico** $=C^4H^5I$

19



e il **Cianuro d' etile** o **Etere idrocianico** $=C^4H^5C^2Az$.

I primi due si preparano facendo reagire sull'alcool il bromuro e l' ioduro di fosforo; il terzo si ottiene scaldando un miscuglio di parti eguali di cianuro di potassio e solfovinato di barite.

Per intendere quest'ultima reazione basti conoscere la composizione del solfovinato di barite (1). Questo sale ha per formola

$$BaO,C^4H^5O,2SO^3,$$

e il cianuro di potassio reagendo su di esso produce solfato di potassa, solfato di barite e cianuro di etile. Infatti

$$(BaO,C^4H^5O,2SO^3)+KCy=$$
$$KO,SO^3+BaO,SO^3+C^4H^5Cy$$

**Solfuro d'Etile.**$=C^4H^5S=AcS=$ *Etere solfidrico.*

Questo composto è stato scoperto da Regnault. Quando si aggiunge del cloruro di etile ad una soluzione alcoolica di monosolfuro di potassio, ha luogo un'azione reciproca: i due liquidi si decompongono lentamente; si precipita del cloruro di potassio, e il liquido ritiene il solfuro di Etile.

Loewig consiglia di ottenerlo distillando del solfovinato di barite o di calce con una soluzione concentrata di protosolfuro di bario. Si ottiene in tal modo dell'acqua e un liquido etereo galleggiante che decantato, agitato con acqua pura, per togliergli l'idrogeno solforato aderente, e quindi liberato dall'acqua, per mezzo del cloruro di calcio, fornisce il solfuro d'etile allo stato puro.

È questo un liquido incoloro che bolle a 73°, dotato d'un odore molto penetrante agliaceo. Brucia producendo dell'acido solforoso.

**Bisolfuro di Etile.**$=AcS^2$

Si ottiene distillando il solfovinato di potassa con del persolfuro di potassio. Il prodotto dev'essere purificato con delle ripetute distillazioni. Quando è puro consiste in un liquido oleoso, limpido, fornito di un forte odore agliaceo, insolubile nell' acqua, senz' azione sui colori vegetabili; il suo punto d'ebullizione è a 51°, la sua densità allo stato liquido è presso a poco quella dell'acqua. Si scioglie nell'alcool e nell'etere, e queste soluzioni sono precipitate dall'acetato di piombo e dal sublimato corrosivo.

Il selenio e il tellurio si combinano all'etile nelle stesse circostanze che lo zolfo.

Il **Seleniuro d'etile** $=(AcSe)$ è stato ottenuto da Loewig, e il **Telluruo d'etile** da Wochler.

(1) Le proprietà di questo sale saranno studiate in seguito.

Si preparano distillando dei solfovinati, col scieniuro o col tellururo di potassio.

## *Sali a base d'Ossido d'Etile*

**Sali neutri.** — I sali neutri a base d'ossido d'etile, conosciuti col nome di *Eteri composti*, non esercitano alcun'azione sui colori vegetabili, si distinguono dai sali minerali perchè il loro acido e la loro base non possono essere rimpiazzati per doppia decomposizione da un altro acido o un' altra base; così p. es. l'ossalato di ossido di etile non è decomposto da una soluzione alcoolica di cloruro di calcio.

In presenza degl'idrati alcalini questi sali si decompongono alla temperatura ordinaria, e più rapidamente coll'ajuto del calore: l'alcali si combina all'acido, e l'etere posto in libertà si unisce all'acqua dell'alcali e si sviluppa allo stato di alcool.

Varj di questi sali neutri non sono decomposti che in parte dagli alcali o dagli ossidi metallici, dimodochè si formano dei sali doppj che contengono dell'ossido di etile ed una base metallica. Tutti i sali doppj così prodotti sono solubili nell'acqua, presentano lo stesso carattere dei sali neutri, cioè che il loro acido non è indicato dai reagenti ordinarj. L'ossido metallico di questi sali doppj può essere rimpiazzato da altri ossidi metallici; si può togliere per mezzo di un acido pel quale abbia più affinità, ed è allora rimpiazzato da un equiv. d'acqua producendo un sale acido d'ossido d'etile.

Gli eteri composti si preparano in varj modi, ma in generale si ottengono ponendo l'alcool assoluto in presenza dell'acido nascente, mentre cioè si sviluppa da uno de' suoi sali decomposto coll'acido solforico. Perciò un miscuglio d'alcool, di un sale e di acido solforico è atto generalmente a somministrare colla distillazione gli eteri composti di natura volatile.

Quando si vogliono ottenere gli eteri composti degli acidi deboli, come della maggior parte degli acidi organici, si scioglie l'acido nell'alcool e si fa traversare la soluzione da una corrente di gas acido cloridrico.

**Nitrito d'ossido d'Etile.** = $AeO,AzO^5$. *Etere nitroso*, detto anche *Etere nitrico*.

Si può ottenere con varj processi, ma il più usato è quello immaginato da Thenard. Consiste nella distillazione di un miscuglio di parti eguali di alcool a 33° e di acido nitrico. La quantità del miscuglio dev'essere piccolissima in proporzione del volume della storta; ciò a fine di evitare il pericolo dell'esplosione. La storta deve comunicare con cinque bottiglie di Woulf a tre tubulature; la prima vuota, le altre quattro riempite a metà d'acqua satura di sal marino e circondate da un miscuglio frigorifico (1). Quando l'apparecchio è così disposto si scalda la storta con pochi carboni accesi, ma appena l'ebullizione comincia bisogna ritirare il fuoco, e siccome la reazione va sempre aumentando, si è ordinariamente costretti a bagnare la storta con acqua fredda. L'operazione è terminata quando cessa l'ebullizione. Nella storta rimane un poco più di un terzo del miscuglio adoperato; nella prima bottiglia si trova un liquido giallastro consistente in un miscuglio d'alcool, d'acqua, d'aldeide, d'acido nitroso, d'acido nitrico e d'etere; la seconda contiene quasi tutto l'etere nitroso prodotto galleggiante sull'acqua salata; nelle bottiglie successive lo strato d'etere è molto più sottile. Si separano questi varj strati e si mescolano, si distillano ad un leggierissimo calore, e si raccoglie la prima porzione del prodotto in un recipiente circondato di ghiaccio. Si purifica facendolo digerire su della calce viva in polvere, che gli toglie ogni traccia di acido.

L'etere nitroso è il resultato della reazione dell'alcool sull'acido nitrico. Un equiv. d'acido nitrico reagendo sopra un equiv. d'alcool gli cede due equiv. di ossigeno formando acqua ed aldeide, e si trasforma in acido nitroso. Questo reagisce sopra un altro equivalente d'alcool, ne rimpiazza l'acqua d'idrato, formando un equiv. di nitrito d'ossido d'etile.

Questa reazione può essere rappresentata dalla equazione seguente

$$AzO^5+2(C^4H^5O,HO)=$$
$$C^4H^5O,AzO^5+C^4H^4O^2+3HO$$
Etere nitroso Aldeide.

Sul principio dell'azione tanto l'acido

(1) Il sal marino impedisce la congelazione dell'acqua.

nitrico che l'alcool sono più profondamente alterati, giacchè sviluppano dell'acido carbonico e del deutossido di azoto.

Un altro processo consiste nel far passare una corrente di gas acido iponitrico nell'alcool allungato. L'acido iponitrico giunto in contatto dell'acqua che accompagna l'alcool, si decompone in acido nitroso ed acido nitrico. Il primo soltanto di questi due prodotti reagisce sull'alcool e lo trasforma in etere nitroso; l'altro rimane disciolto nell'acqua. Appena la reazione si stabilisce, il miscuglio si riscalda, e dopo un certo tempo comincia a bollire, per cui basta raccogliere il prodotto in un buono apparecchio frigorifico per ottenere l'etere nitroso. Secondo Liebig questo è il solo processo che lo fornisce veramente puro; gli altri non danno che un prodotto molto carico di aldeide, dal quale è difficilissimo sbarazzarlo.

L'etere Nitroso è un liquido di color giallo chiaro, dotato di un odore gratissimo di mela appiola. È più leggiero dell'acqua e volatilissimo, bolle a 16°4 C. per cui il solo calore delle mani può farlo distillare. Secondo Dumas bolle a 21° C, ma Liebig attribuisce questa differenza all'aldeide contenuto nell'etere su cui Dumas ha operato. Quando si mescola ad una soluzione alcoolica d'idrato di potassa produce nitrito di potassa ed alcool. Si accende con molta facilità e brucia con fiamma gialla senza residuo; è senza azione sulla carta di tornasole. Si altera spontaneamente in pochi giorni, e diviene acido anche racchiuso in vasi turati ermeticamente. L'acqua accelera la decomposizione: in questo caso si produce dell'acido nitrico, dell'alcool e del deutossido d'azoto che si sviluppa.

**Nitrato d'ossido d'Etile o Etere Azotico** $C^4H^5O,AzO^5$. — Abbiamo veduto che nella reazione dello acido nitrico sull'alcool, quest'acido non può combinarsi direttamente all'ossido d'etile, ma si decompone invece in ossigeno ed acido nitroso.

Millon ha avuto l'ingegnosa idea di prevenire l'azione dell'acido nitroso sull'alcool decomponendolo per mezzo del nitrato d'urea. Infatti l'acido nitroso reagendo sull'urea produce volumi eguali di azoto e di acido carbonico. Allora l'acido nitrico reagisce direttamente sull'alcool combinandosi all'ossido di etile, e l'azione una volta cominciata seguita senza interruzione. In tal modo la distillazione diviene tranquilla e regolare, e nel recipiente non passa che dell'acqua, dell'alcool e dell'etere nitrico.

Millon raccomanda d'impiegare 1 vol. d'acido nitrico di 1,401 esente d'acido cloridrico, due volumi d'alcool a 38°, di non agire sopra una massa troppo grande impiegando solo 150 o 120 grammi di miscuglio: uno o due grammi di urea sono allora sufficienti per regolare l'operazione.

L'acqua aggiunta al liquido distillato ne separa un liquido più pesante che è l'etere nitrico.

Questo prodotto è liquido, incoloro, di sapor dolce in principio e quindi amaro; la sua densità è di 1,112 a 17°C, bolle a 85°, s'infiamma e brucia con una viva fiamma bianca, si decompone ad una temperatura un poco superiore al suo punto di ebullizione. È interamente insolubile nell'acqua, ma solubile invece in ogni proporzione nell'alcool da cui è precipitato con una piccola quantità d'acqua. Una soluzione acquosa di potassa caustica concentrata non ha azione su di esso, ma una soluzione alcoolica lo decompone anche a freddo producendo dei cristalli abbondanti di nitrato di potassa.

**Solfito d'ossido d'etile.** = $AcO,SO^2$. — È stato ottenuto recentemente da Ebelmen e Bouguet. Si prepara versando dell'alcool anidro sul cloruro di zolfo che si scalda e precipita dello zolfo, quindi sottoponendo il miscuglio alla distillazione. A 80° passa dell'alcool e dell'acido cloridrico; il punto d'ebullizione s'innalza a poco a poco, e quando è giunto a 150° si cambia di recipiente. La temperatura si solleva ancora fino a 170°, ed infine non resta nella storta che dello zolfo. Due successive rettificazioni bastano a purificare completamente il prodotto della distillazione.

È questo un liquido etereo, incoloro, trasparente, di odore analogo a quello della menta, di sapore prima fresco, quindi solforoso. Il suo peso specifico è di 1,083 a 16°, bolle a 160° e la densità de' suoi vapori è eguale a 4,77. Si mescola all'alcool in tutte le proporzioni; l'acqua lo precipita sul principio dalla sua soluzione

Digitized by Google

alcoolica, poi lo rideiscioglie e lo decompone col tempo in acido solforoso ed alcool. Conservato in vasi umidi subisce la stessa alterazione.

**Silicati d'ossido d'etile o Eteri silicici** Gli Eteri silicici sono in numero di tre. La loro scoperta è recentissima e dovuta ad Ebelmen.

Se si versa a poco a poco dell'alcool puro sull'acido clorosilicico, la temperatura del miscuglio si abbassa e si sviluppa una grande quantità di gas acido idroclorico. Quando la quantità dell'alcool ha alquanto oltrepassato quella dell'acido clorosilicico, la temperatura del liquido s'innalza alquanto e la reazione cessa. Sottoponendo il prodotto alla distillazione, si sviluppa prima dell'etere cloridrico, poi la temperatura s'innalza e si raccoglie a parte tutto il prodotto che distilla fra 160° e 170. Il prodotto che stilla in seguito è raccolto in un altro recipiente. A +300° l'operazione è terminata e non resta nella storta che un poco di silice.

Il primo prodotto ($AeO,SiO^3$) dopo essere stato disseccato e rettificato convenientemente, è un liquido incoloro, di odore etereo penetrante, di sapore morzicante, del peso specifico di 0,933. Bolle fra 162° e 163°.

È perfettamente neutro, brucia lasciando un residuo di silice. Non si scioglie nell'acqua, ma vi si decompone lentamente. Abbandonato all'aria umida in vasi mal chiusi si decompone a poco a poco e fornisce un deposito di silice idrata.

L'etere che stilla verso 300°, ossia l'*Etere bisilicico* ($AeO,2SiO^3$) dopo le convenienti purificazioni è liquido ed incoloro come il precedente, ma possiede un odore ed un sapore differenti. Il suo peso specifico è di 1,035. Coll'acqua e cogli alcali agisce come il precedente.

L'*Etere quadrisilicico* = ($AeO,4SiO^3$) si ottiene aggiungendo un po' d'alcool acquoso all'etere bisilicico, e quindi sottoponendo il miscuglio alla distillazione. Quando la maggior parte del liquido è passato nel recipiente, bisogna seguire attentamente l'andamento della distillazione ed arrestarla appena il liquido della storta diviene alquanto viscoso, lo che si riconosce facilmente alla difficoltà che provano le bolle di vapore a traversarlo. Col raffreddamento questo liquido si solidifica in una massa trasparente di color d'ambra e di frattura vetrosa. Essa costituisce il composto in questione. È inalterabile all'aria, si ammollisce appena a 100°, scaldato fortemente si fonde, poi si decompone gonfiandosi, e lascia distillare dell'etere bisilicico mentre nella storta rimane della silice.

**Borati d'ossido d'etile o Eteri borici**. Questi composti sono stati pure scoperti da Ebelmen: sono due.

Il *Protoborato d'Etile* = ($3AeO,BO^3$) è analogo per la sua composizione all'acido borico cristallizzato ($3HO,BO^3$). Si ottiene facendo reagire il cloruro di boro sull'alcool assoluto. Il gas è assorbito in abbondanza, e il liquido si riscalda, per cui s'immerge il recipiente nell'acqua fredda per raffreddarlo. Dopo un certo tempo il liquido si separa in due strati: il superiore che contiene solo il nuovo prodotto è limpido e incoloro, l'inferiore, di color giallo, è dell'alcool molto carico d'acido cloridrico.

Si decanta lo strato superiore e si distilla dopo avervi aggiunto alcune goccie d'alcool assoluto. Sul principio non passa che dell'alcool acidissimo; ma in breve la temperatura dell'ebullizione s'innalza rapidamente e fra 115° e 125° tutto l'etere borico distilla. Si purifica con una nuova distillazione, ed allora il prodotto ha il suo punto d'ebullizione fisso a 119°.

L'etere protoborico è un liquido mobilissimo, incoloro, di odor grato; di sapor caldo e amaro, della densità di 0,885. Si scioglie immediatamente nell'acqua, ma dopo alcuni momenti, il liquido deposita dell'acido borico. È solubile in ogni proporzione nell'alcool; brucia con una bella fiamma verde accompagnata da dei fumi molto densi d'acido borico e non lascia residuo.

L'*Etere biborico* = $AeO,2BO^3$ è analogo per la composizione al borace anidro ($NaO,2BO^3$). Si forma nell'azione dell'acido borico sull'alcool per mezzo del riscaldamento. La sua formazione rende conto delle quantità considerevoli d'acido borico che l'alcool trascina seco nell'eva-

Digitized by Google

porarsi, e che superano di gran lunga quelle trascinate dal vapore acquoso. Per ottenerlo si distilla in una storta un miscuglio di parti eguali in peso di acido borico fuso e polverizzato e d'alcool assoluto. Esso comincia a bollire a 95° ma la temperatura continua ad innalzarsi. Giunti a 110° si arresta la distillazione per colare il liquido passato nel recipiente, e si distilla di nuovo fino a 110°. La massa semisolida che rimane nella storta dev'essere spezzata e posta in digestione nell'etere anidro. Dopo ventiquattr'ore si trova completamente disciolta in questo veicolo. Allora si distilla la soluzione eterea in un bagno d'olio, e si riscalda il residuo fino a 200° per iscacciarne le ultime porzioni di etere e d'alcool. Rimane nella storta una quantità considerevole di un liquido viscoso, di color d'ambra, che si solidifica col raffreddamento.

Questo prodotto, che è l'etere borico in questione, si avvicina moltissimo per le sue proprietà fisiche all'acido borico ed ai borati che, come si sa, prendono lo stato vetroso colla fusione. Difatto esso è un vero vetro trasparente, ma un vetro che alla temperatura ordinaria è già alquanto molle, e alla temperatura di 40° diviene suscettibile di esser tirato in sottilissimi fili.

Ha un debole odore etereo ed un sapore abbruciante. In contatto dell'aria si altera lentamente e si trasforma in acido borico idrato. Triturato con dell'acqua si decompone rapidamente sviluppando molto calore e rigenerando dell'alcool. Si scioglie in ogni proporzione nell'alcool e nell'etere, e tali soluzioni si rappigliano in massa coll'aggiunta dell'acqua.

L'etere biborico è volatile, ma non si può distillare; scaldato al di sopra di 200° si decompone lasciando un residuo considerevole d'acido borico. Distillandolo con dell'alcool assoluto, i vapori alcoolici lo trascinano abbondantemente. È combustibile e brucia con fiamma verde, producendo dei fumi bianchi e lasciando un residuo d'acido borico fuso.

**Carbonato d'ossido d'Etile o Etere carbonico** = $C^4H^5O,CO^2$. Si prepara gettando dei frammenti di potassio o di sodio nell'etere ossalico caldo finchè si sviluppano dei prodotti gassosi. Si forma allora una massa bruna che si distilla su dell'acqua dopo averla liberata dall'eccesso del metallo. L'etere carbonico occupa lo strato superiore del prodotto distillato. Si separa dall'acqua con una pipetta, e si rettifica su del cloruro di calcio finchè la più piccola porzione di esso trattata coll'idrato di potassa non dia più traccia d'acido ossalico. La teoria della produzione di questo etere è sconosciuta.

L'etere carbonico è un liquido incoloro fluidissimo, di odore aromatico e di sapore abbruciante, più leggiero dell'acqua, s'infiamma difficilmente e brucia con fiamma azzurra. È insolubile nell'acqua ma solubile in tutte le proporzioni nell'alcool e nell'etere. Una soluzione alcoolica di potassa idrata lo decompone in alcool e in carbonato di potassa.

**Etere Clorocarbonico**

$AeO,C^2O^3Ch$. - Dumas ha dato questo nome a un liquido etereo che si forma saturando l'alcool assoluto col gas cloro-carbonico. La reazione è accompagnata da un grande sviluppo di calore, e il liquido si separa in due strati, dei quali l'inferiore è il composto di cui si tratta, e il superiore è carico d'acido cloridrico liquido. Si raccoglie lo strato inferiore, si fa digerire su del litargirio e del cloruro di calcio, e si distilla; così ottenuto è un liquido incoloro, neutro, fluidissimo, di odor soffocante che eccita le lacrime, è più pesante dell'acqua, bolle a 94°, s'infiamma facilmente e brucia con fiamma verde. La sua composizione rende perfettamente conto del modo col quale si forma. Due equiv. d'acido cloro-carbonico 2COCh, reagendo sopra un equiv. d'alcool danno luogo alla formazione di un equiv. d'acido cloridrico e di un equivalente d'etere cloro-carbonico. Infatti

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 equiv. d'etere. | $C^4H^5O$ | $\{C^2O^2 \quad Ch^2$ | =2 equiv. d'acido cloro carbonico |
| Cloro carbonico . | $C^2 \quad O^3Ch$ | | |
| Acido cloridrico. | $H \quad Ch$ | $\{C^4O\,H^5 \quad O\,H\}$ | =1 equiv. d'alcool |

$C^6H^6O^4Ch^2 = C^6O^4H^6Ch^2$

Dumas considera questo corpo come la combinazione di un acido particolare colle etere. Quest' acido può essere riguardato come formato da due equiv. d'acido carbonico in cui un equival. d' ossigeno è rimpiazzato dal cloro.

Berzelius lo considera come una combinazione d' etere carbonico col gas cloro-carbonico. Infatti.

$$AeO,CO^2+COCh=AcO,C^2O^3Ch$$

Facendo agire l' ammoniaca sull' etere cloro-carbonico si ottiene un nuovo prodotto scoperto da Dumas e da lui distinto col nome di

**Uretane** = $C^6H^7O^4Az$. Si ottiene sciogliendo l'etere cloro-carbonico nell'ammoniaca liquida: la reazione è assai viva e accompagnata da sviluppo di calore. Dopo avere evaporato la soluzione nel vuoto su dell' acido solforico fino a perfetta secchezza, si distilla il residuo a un dolce calore. L'uretane passa allora sotto la forma di un liquido incoloro che cristallizza col raffreddamento. Nella storta rimane del sale ammoniaco.

Così ottenuto si presenta sotto l'aspetto di una massa bianca, di aspetto perlaceo, simile allo spermaceti. Si fonde a 100° e distilla senza alterazione a 180°. È solubilissimo nell' acqua e nell' alcool e vi si deposita coll' evaporazione spontanea in cristalli voluminosi.

L'uretane può essere considerato come dell' etere cloro-carbonico nel quale il cloro è rimpiazzato da un equiv. di Amide. Infatti

Uretane . . . . $=C^6H^5O^4+AzH^2$
Etere cloro-carbonico $=C^6H^5O^4+Ch$

Quando l'ammoniaca giunge in contatto dell'etere cloro-carbonico, cede un equiv. d'idrogeno al cloro di questo composto; si forma dell'acido cloridrico che si combina coll'eccesso dell'ammoniaca, e l'amide divenuto libero prende il posto del cloro.

**Etere Cianico.** Woehler e Liebig hanno osservato che quando si satura dell'alcool e dell'etere col vapore dell'acido cianico idrato, si formano due composti uno dei quali si deposita immediatamente nel liquido sotto la forma di cristalli, e l'altro rimane disciolto. Il primo è stato da essi distinto col nome di *Etere cianurico*; il secondo è l' etere cianico. Quest' ultimo cristallizza coll' evaporazione in grandi lamine trasparenti, molto fusibili e volatili, solubilissime nell'alcool e nell'etere. La sua composizione è espressa dalla formola

$$C^4H^5O+CyO+2HO$$

che ci rappresenta un cianato d'ossido d'etile idrato. Però Woehler suppone che l' acqua di questo composto non vi sia contenuta allo stato d'acqua, come l' ha provato per l' etere cianurico, ma che i suoi elementi uniti a quelli dell' acido cianico costituiscano un' acido particolare che esista combinato all' ossido di etile. Perciò l'etere cianico dovrebb'essere rappresentato dalla formola $C^4H^5O+C^2H^2AzO^3$.

**Etere Cianurico.** Il corpo etereo che cristallizza immediatamente nella preparazione del composto precedente è stato considerato come una combinazione di due equiv. d' acido cianico ad uno di ossido di etile e a tre di acqua($AcO+2CyO+3HO$); ma Woehler ha dimostrato che l' acqua di questa combinazione fa parte dell'acido stesso, e che l'etere è composto di

$$C^4H^5O+C^4H^5Az^2O^5.$$

Quando si bagna questa sostanza con dell'acqua di barite, in un vaso che si ha cura di chiudere prontamente, si scioglie a poco a poco, e la soluzione deposita dopo alcuni giorni dei cristalli verrucosi, mentre il liquido contiene dell'alcool nuovamente formato. La composizione di questi cristalli può farli riguardare come un composto di bicianato di barite con tre equivalenti di acqua di cristallizzazione, ma essi posseggono reazione alcalina e non producono precipitato di cianato di piombo o di cianato di argento quando si mescolano coll'acetato di piombo o col nitrato d'argento. È dunque evidente che non contengono acido cianico.

**Etere Ossalico. — Ossalato d'ossido d'etile** = $AeO,C^2O^3$

Questo etere è stato scoperto da Thenard. Si ottiene distillando rapidamente un miscuglio di 4 parti di bissolato di po-

tassa, cinque d'acido solforico idrato e quattro d'alcool a 0°,90.

Dal momento che il liquido che stilla s'intorbida coll'aggiunta dell'acqua, si raccoglie in un recipiente senza bisogno di raffreddarlo. Si mescola poscia il prodotto con quattro volte il suo volume di acqua. In tal modo l'etere si separa, ma conviene agitarlo ripetutamente con dell'acqua pura finchè non manifesta più reazione acida. Allora si rettifica distillandolo in una storta ben secca che si riempie fino ai $^9/_{10}$ e quando il prodotto divien chiaro e trasparente, e che l'ebullizione si fa regolare, si cambia di recipiente perchè ciò che allora si ottiene è etere ossalico puro e anidro.

L'etere ossalico è un liquido incoloro, limpido, oleaginoso, più pesante dell'acqua, bolle a 184°C, possiede un odore aromatico, si mescola in tutte le proporzioni all'alcool ed all'etere. Quando è puro può stare lungo tempo in contatto dell'acqua senza alterarsi, ma se contiene dell'alcool o dell'acido ossalico, anche in piccolissima dose, si decompone rapidamente in alcool ed acido ossalico.

Una soluzione alcoolica d'etere ossalico allungata con acqua, fornisce un precipitato di ossamide quando viene trattata coll'ammoniaca liquida. La teoria di questa reazione è semplicissima. L'acido ossalico cede un equiv. d'ossigeno ad un equiv. d'idrogeno dell'ammoniaca per formare dell'acqua, la quale unendosi all'etere costituisce dell'alcool; nel tempo stesso l'ossido di carbono $C^2O^2$ e l'amide $AzH^2$, rimasti liberi, si combinano per produrre l'ossamide. Infatti.

$$\underset{\text{Etere ossal.}}{AeO,C^2O^3}+AzH^3 = \underset{\text{Ossamide}}{C^2O^2AzH^2}+\underset{\text{Alcool}}{AeO,HO}$$

**Ossametane.** — Quando invece di Ammoniaca liquida si adopra a precipitare l'etere ossalico una soluzione alcoolica satura di gas ammoniaco, si ottiene un nuovo prodotto scoperto da Dumas e da lui chiamato Ossametane.

Questa sostanza resta disciolta nel liquido e si ottiene cristallizzata per mezzo dell'evaporazione. La sua composizione è espressa dalla formola bruta $C^6H^7AzO^6$ e dalla razionale $C^2O^3,C^4H^5O+C^2O^2AzH^2$ la quale ci rappresenta un composto di un eq. d'etere ossalico e di uno di ossamide.

La sua formazione accade in questo modo. Un equiv. d'ammoniaca reagisce sopra un equiv. d'etere ossalico per formare dell'ossamide la quale si unisce bentosto ad un equiv. d'etere ossalico. È chiaro però che seguitando ad aggiungere la soluzione alcoolica di gas ammoniaco, tutto l'etere ossalico si convertirebbe in ossamide, e nel liquido non resterebbe più traccia di ossametane. Perciò nella preparazione di questo corpo bisogna aver cura di cessare di aggiungere la soluzione del gas ammoniaco appena l'ossamide comincia a precipitarsi.

L'Ossametane forma de' bei cristalli di aspetto grasso, fusibili a 100°, capaci di distillare senza alterazione a 220°. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcool, la sua soluzione acquosa si decompone coll'ebullizione in alcool e biossalato d'ammoniaca.

## *Dei Sali acidi a base d'ossido d'etile.*

I sali acidi a base d'ossido d'etile posseggono una certa stabilità quando sono concentrati; si possono scaldare fino a 100° senza che si decompongano. Varj fra di essi, quelli l'acido dei quali forma un idrato poco o punto volatile, si decompongono ad una temperatura molto alta in etere, che si sviluppa, ed in acido che rimane nel residuo allo stato d'idrato. Questi sali allungati con molt' acqua si decompongono all'ordinaria temperatura, e più rapidamente al calore, formando un idrato dell'acido che contengono e dell'alcool. Quando si scaldano delle soluzioni molto concentrate di questi sali con degli acidi, accade ordinariamente che questi ultimi s' impadroniscono dell' ossido d'etile per formare dei sali neutri; mentre l'idrato dell'acido che contengono resta nel residuo. Vedremo avverarsi questo fatto, p. es. nella reazione degli acidi stearico ed oleico sul solfato acido d'ossido d'etile.

Quando si distillano dei sali acidi di ossido d' etile con altri sali di cui gli acidi sieno volatili e formino delle combinazioni volatili coll'ossido d'etile, l'acido del sale d'ossido d' etile si combina alla base dell'altro sale, mentre l'acido volatile si unisce all'ossido di etile e distilla allo stato di sale neutro. È in questo modo che si preparano gli eteri composti ad acido volatile.

Digitized by Google

Nei sali acidi a base d'ossido d'etile, l'acqua basica può essere rimpiazzata da un egual numero di equiv. di base metallica. In tal modo si formano dei sali neutri distinti col nome di *Sali doppj d'ossido d'etile.*

**Solfato acido d'ossido d'etile o Acido solfovinico.** = $AeO,HO,2SO^3$. — Il solfato neutro d'ossido d'etile non è stato anche ottenuto. Il sale acido si prepara direttamente, dirigendo dei vapori d'etere nell'acido solforico idrato, finchè vi si disciolgono. Aggiungendo dell'acqua, dopo alcune ore l'etere rimasto in eccesso si separa, mentre l'altra porzione resta combinata all'acido solforico, costituendo l'acido solfovinico. Quest'acido si produce anche nel semplice miscuglio dell'acido solforico concentrato coll'alcool, anche all'ordinaria temperatura. Se l'acido solforico impiegato contiene quattro equivalenti di acqua per uno d'acido anidro, l'acido solfovinico non si produce a freddo, ma bensì alla temperatura dell'ebullizione.

Nella formazione dell'acido solfovinico tre equiv. d'acido solforico monoidrato reagiscono sopra un equivalente d'alcool, in modo da formare un equiv. d'acido solfovinico ed un equiv. d'acido solforico a tre equiv. d'acqua. Infatti

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 3 equiv. d'acido solforico idrato | $S^3O^9$, $H^3O^3$ | $SO^3$, $H^3O^3$ | = 1 eq. d'acido solforico triidrato | |
| 1 equiv. d'alcool | $AeO,HO$ | $S^2O^6,AeO,HO$ | = 1 eq. d'ac. solfovinico | |

$$S^3O^9AeO,H^6O^6 = S^3O^9,AeO,H^6O^6$$

Riscaldando il miscuglio in cui s'è prodotto l'acido solfovinico, quest'acido si decompone fra 140° e 160°, risolvendosi in etere, acqua, ed acido solforico anidro. Se nel liquido rimane dell'alcool, i due eq. d'acido solforico anidro posti in libertà vi reagiscono subitamente, formando nuova quantità di acido solfovinico, che non appena formato subisce la stessa decomposizione del precedente, somministrando nuova quantità d'etere e d'acqua. L'acqua posta in libertà va ad unirsi all'acido solforico triidrato rimasto inerte, e in tal modo l'etere non vi si può combinare per ricostituire dell'alcool. Questi fatti conducono evidentemente alla teoria della formazione dell'etere.

Infatti; abbiamo veduto che l'etere si forma nella distillazione di un miscuglio di alcool e d'acido solforico concentrato. È chiaro che il primo prodotto della reazione di questi due liquidi è l'acido solfovinico; perciò quando col riscaldamento il miscuglio de' due liquidi s'inalza fra 140° e 160°, quest'acido si decompone, e l'etere distilla. L'etere seguita a prodursi finchè nella storta rimane dell'alcool, ovvero finchè si prosegue ad aggiungervene; e ciò perchè i due equiv. d'acido solforico anidro, posti in libertà nella decomposizione dell'alcool solfovinico, vi agiscono successivamente. Ecco dunque il motivo pel quale la quantità d'acido solforico aggiunta primitivamente all'alcool è capace di convertire in etere una quantità d'alcool comunque grande.

Per completare la teoria dell'eterificazione resta solo a combattere un'obiezione che si affaccia naturalmente alla mente, dopo quanto abbiamo detto. Infatti, se l'acqua che si produce nella decomposizione dell'acido solfovinico va continuamente a combinarsi alla porzione d'acido solforico triidrato che non reagisce sull'alcool, si dovrà giungere necessariamente ad un punto in cui esso sarà talmente diluito da non essere più capace di combinarsi a nuova quantità d'acqua: ora in qual modo la reazione continua incessantemente? Le belle esperienze di Liebig su questo soggetto, rispondono alla questione. Alla temperatura di 140°, cioè a quella in cui l'etere si produce, non v'ha che un idrato d'acido solforico che possa restare permanente, e questo è $3HO,SO^3$, il quale mentre tende di continuo a maggiormente idratarsi, perde pure incessantemente una quantità d'acqua eguale a quella che assorbe, la quale si evapora e distilla insieme coll'etere, ma in proporzione molto inferiore a quella che sarebbe necessaria per convertirlo in alcool.

L'acido solfovinico è un liquido di sapore acidissimo, solubile in tutte le proporzioni nell'acqua e nell'alcool, insolubile nell'etere.

Non può essere concentrato coll'evaporazione, qualunque sia la temperatura, senza decomporsi. Si unisce alle basi formando un gran numero di sali doppj detti *Solfovinati*.

**Solfovinati o Solfati doppj d'ossido d'etile e d'una base metallica.**

Neutralizzando il solfato acido d'ossido d'etile con delle basi metalliche, si ottengono dei sali doppj che racchiudono due equiv. d'acido solforico, un equiv. d'ossido d'etile ed uno della base aggiunta. Sono tutti solubili nell'acqua e nell'alcool allungato. La presenza dell'acido solforico non v'è indicata dagli ordinarj reattivi: per renderla evidente bisogna far bollire la loro soluzione con dell'acido cloridrico, perchè allora si sviluppa dell'alcool, e dell'acido solforico è messo in libertà.

I solfovinati si ottengono saturando un miscuglio bollente di parti eguali d'acido solforico e d'alcool a 85°, con del latte di calce, del carbonato di barite o dell'ossido di piombo. Si formano i solfovinati solubili di calce, di barite o di piombo, che cristallizzano colla evaporazione. Questi sali trattati con del carbonato di potassa, di soda e d'ammoniaca forniscono i solfovinati a base alcalina.

La composizione dei principali solfovinati è la seguente.

*Solfovinato di potassa* $=KO,AeO,2SO^3$. — Non contiene acqua di cristallizzazione. Cristallizza in lamine incolore come il clorato di potassa.

*Solfovinato di barite* $=$ $CaO,AeO,2SO^3+2Aq$. — Cristallizza in lamine o in prismi romboedrici incolori.

*Solfovinato di piombo* $=$ $PbO,AeO,2SO^3+2Aq$. — cristallizza in larghe lamine trasparenti.

**Fosfato acido d'ossido d'etile o acido fosfovinico.** $=$ $AeO,2HO,PO^5$. — La scoperta di questo composto è dovuta a Pelouze.

Quando si mescola dell'acido fosforico idrato con dell'alcool, ha luogo uno sviluppo considerevole di calore, e uno degli equiv. d'acqua dell'acido fosforico idrato è rimpiazzato da un equivalente d'ossido d'etile. Il composto salino che ne resulta contiene tre equiv. di base, due dei quali consistono in acqua ed uno in ossido d'etile. Perciò corrisponde ai fosfati ordinarj e possiede una reazione molto acida. Quando l'acido fosforico è molto allungato non è più in stato di decomporre l'alcool.

Per ottenere l'acido fosfovinico allo stato puro, bisogna decomporre il fosfato doppio d'ossido d'etile e di barite coll'acido solforico. Dopo aver filtrato per separare il solfato di barite, si evapora il liquido a bagno maria, poscia nel vuoto su dell'acido solforico.

È un liquido incoloro e siropposo, di sapore molto acre; si mescola in tutte le proporzioni all'acqua, all'alcool e all'etere. Si può scaldare fino all'ebullizione, anche quando è allungato, senza che si decomponga; ad una temperatura più alta si decompone quando è molto concentrato, somministrando prima dell'etere e dell'alcool, poi dei gas infiammabili e un residuo carbonoso. Trattato cogli ossidi metallici, questi ne rimpiazzano i due equivalenti d'acqua, e ne resultano dei sali a tre equiv. di base, che sono stati chiamati

**Fosfovinati.** La loro formola generale è $AeO,2MO,PO^5$.

**Arseniato acido d'ossido d'etile o acido arseniovinico.** — L'acido arsenico concentrato, secondo d'Arcet, scaldato con dell'alcool, produce un sale acido che possiede una composizione diversa da quella del fosfato acido di ossido d'etile. Infatti contiene due equiv. d'ossido d'etile ed uno di acqua che può essere rimpiazzato da un equivalente d'ossido metallico, per cui ne resultano dei sali doppj detti

**Arseniovinati**, la cui formola è $=2AeO,MO,AsO^5$.

Questi resultati sono straordinarj, a motivo dell'analogia che esiste fra tutti i composti dell'acido solforico e dell'acido arsenico. Perciò Liebig propone di confermarli con nuove esperienze.

**Ossalato acido d'ossido d'etile o Acido ossalovinico.** $=$ $AeO,HO,2C^2O^3$

Mitscherlich ha scoperto che trattando la soluzione acquosa di ossalato doppio

di ossido d'etile e di barite coll' acido solforico aggiungato e separando il precipitato, si ottiene un liquido acidissimo che si decompone a caldo in alcool e acido ossalico. È questo l'acido Ossalovinico.

Può anche ottenersi decomponendo una soluzione alcoolica d'ossalato doppio d'ossido di etile e di potassa coll'acido idrofluosilicico, ma in questo caso contiene dell'alcool da cui si separa difficilmente.

L'acido ossalovinico forma degli

**Ossalovinati** corrispondenti ai solfovinati.

L'*Ossalovinato di potassa* si ottiene saturando con una soluzione alcoolica d'idrato di potassa dell'etere ossalico sciolto in due volumi di alcool, in modo che il liquido acquisti una reazione alcalina. Il sale doppio che si forma in tal guisa si precipita dalla soluzione in pagliette cristalline.

L'*Ossalovinato di barite* si ottiene saturando col carbonato di barite l'acido ossalovinico ottenuto colla decomposizione dell'ossalovinato di potassa coll'acido idrofluosilicico.

**Solfocarbonato acido d'ossido d'etile o Acido zantico** — Zeise ha scoperto che il solfuro di carbono ($CS^2$) ha la proprietà di combinarsi all'ossido d'etile, formando un sale acido come i precedenti. La sua composizione è espressa dalla formola $AeO,HO,+2CS^2$.

Questo composto si ottiene bagnando il solfocarbonato doppio d'ossido d'etile e di potassa con dell'acido solforico aggiungato. A capo di un certo tempo si forma un liquido lattiginoso, che coll'aggiunta di una certa quantità di acqua deposita un olio pesante, incoloro e leggiermente giallastro.

Quest'olio è l'Acido zantico. Si purifica lavandolo con dell'acqua e facendolo digerire su del cloruro di calcio.

È un liquido oleaginoso di odore penetrante e spiacevole, di sapore in principio debolmente acido, quindi amaro. Scolora la carta di Laccamuffa; è infiammabilissimo e brucia con fiamma azurra; si decompone a +24°, sia solo, sia disciolto nell'acqua, producendo dell'alcool e del solfuro di carbono. Decompone i carbonati alcalini con effervescenza: l'alcali rimpiazza allora l'acqua d'idrato e dà origine agli Zantati alcalini o Solfocarbonati doppj d'ossido di etile e d'ossido alcalino. Questi danno per doppia decomposizione gli zantati a base d'ossido metallico propriamente detto.

Lo *Zantato di potassa* $=AeO,KO,2CS^2$ si ottiene ordinariamente versando del solfuro di carbono nell'alcool assoluto saturato a freddo con dell' idrato di potassa fuso, e mantenendo il miscuglio a un dolce calore. Il liquido si rappiglia in massa cristallina quando si sottopone alla temperatura di 0°. Si raccolgono i cristalli su di un filtro e dopo averli lavati con dell'etere si spremono fra della carta sugante e si disseccano nel vuoto. Quando col raffreddamento il liquido non cristallizza, bisogna concentrarlo a dolce calore in una storta.

Questo sale cristallizza in aghi incolori o giallastri, solubili nell'acqua e di sapore amaro.

## *Sali a base di Solfuro di Etile*

**Solfidrato di Solfuro d'Etile o Mercaptano.** $=AeS,HS$.

Questo composto, scoperto da Zeise, si ottiene distillando a bagno maria una soluzione concentrata di solfato d'ossido d'etile e di calce, mista ad una soluzione egualmente concentrata di potassa saturata precedentemente d'idrogeno solforato. Bisogna aver cura di raffreddare il recipiente in cui si raccoglie il prodotto della distillazione. Questo non consiste solo in Mercaptano, ma contiene anche dell' idrogeno solforato, dell'alcool e della acqua. Si purifica distillandolo di nuovo sopra una piccola quantità d'ossido di mercurio, e facendolo poi digerire su del cloruro di calcio.

Nella formazione del Mercaptano, il solfato doppio d'ossido d'etile e di calce, e il solfidrato di solfuro di potassio si decompongono reciprocamente, producendo del solfato di potassa e del solfidrato di solfuro d'etile.

La seguente equazione rende perfettamente conto di questa decomposizione.

$$HSKS+AeO,CaO,2SO^3=$$
$$HSAeS+KO,CaO,2SO^3$$
Mercaptano.

Il Mercaptano è un liquido incoloro, tra-

sparente, fluido come l'etere, di un odore penetrante e insopportabile di cipolle; bolle a 63°, è più leggero dell'acqua; è infiammabilissimo, e brucia con fiamma azzurra. Si mescola all'alcool e all'etere, è poco solubile nell'acqua, non ha reazione sui colori vegetabili, cristallizza in laminette quando viene esposto ad un gran freddo.

Scioglie il solfo, il fosforo e l'iodio. La natura chimica di questo composto si deduce dalla sua stessa costituzione. Infatti, è la combinazione solforata d'etile che corrisponde all'alcool: è dell'alcool in cui l'ossigeno è stato rimpiazzato dal solfo. Infatti

1 equiv. d'alcool=AeO+HO
1 equiv. di Mercaptano=AeS+HS

Trattando il solfidrato di solfuro di etile cogli ossidi metallici, l'idrogeno dell'acido solfidrico è rimpiazzato da un equiv. di metallo. Si formano dei solfuri metallici che uniscansi al solfuro d'etile, e producono così dei solfosali più o meno stabili che hanno ricevuto il nome di *Mercaptidi*.

La tendenza del solfuro d'etile a combinarsi coi solfuri metallici, diminuisce a misura che questi si avvicinano alle basi pei loro caratteri chimici. L'idrato di potassa e quello di soda non esercitano azione sensibile sul Mercaptano, mentre l'ossido di mercurio e quello d'oro sono istantaneamente trasformati in solfuri metallici che si combinano al solfuro d'etile, e la loro reazione è accompagnata da un grande sviluppo di calore. Tutti questi solfosali, quello d'oro eccettuato, sono decomposti dall'acido solfidrico che, essendo il solfuro più acido, elimina i solfuri metallici e ne prende il posto.

## Metile

Il Metile ($C^2H^3$=Me) è un radicale ipotetico che ha la più grande analogia coll'etile. Forma in fatti coll'ossigeno, col cloro, col bromo, e coll'iodio delle combinazioni perfettamente corrispondenti all'etere, ed agli eteri cloridrico, bromidrico e iodidrico. La costituzione dell'idrato del suo ossido è analoga a quella dell'alcool; perciò esso distinguesi col nome di *Alcool Metilico*; e come dall'alcool abbiamo veduto prodursi i varj composti dell'etile, così dall'idrato di metile vedremo nascere i composti di questo radicale. Perciò prima di trattare delle varie combinazioni metiliche, faremo la storia dell'alcool metilico.

**Alcool metilico o Spirito pirolegnoso — Idrato d'ossido di Metile.**=$C^2H^3O,HO$=MeO,HO.

Lo Spirito pirolegnoso è uno dei prodotti della distillazione secca del legno, e trovasi disciolto insieme all'acido acetico nella parte acquosa di tali prodotti. Essendo questa decantata dal catrame indisciolto, si sottopone alla distillazione per separare almeno in parte il catrame che tiene disciolto. Lo Spirito pirolegnoso si riscontra nei primi prodotti di questa distillazione; perciò se ne raccoglie soltanto la prima porzione, che dev'essère circa un decimo in peso della quantità totale del liquido che distilla.

Così ottenuto, lo spirito pirolegnoso è molto impuro, e contiene dell'acetone e varj altri liquidi infiammabili.

Per purificarlo, si profitta della proprietà che possiede di combinarsi al cloruro di calcio, che difficilmente l'abbandona alla temperatura della ebullizione dell'acqua. A quest'uopo s'introduce in una storta lo spirito pirolegnoso bruto con un eccesso di cloruro di calcio, e si distilla il miscuglio a bagno maria, finchè si sviluppano delle sostanze volatili. Si aggiunge in seguito al residuo un volume di acqua eguale a quello dello spirito pirolegnoso bruto impiegato, e si continua a distillare a bagno maria. Il prodotto che allora distilla è lo spirito pirolegnoso puro, che trascina seco soltanto un po' d'acqua, la quale gli si toglie con una nuova rettificazione su della calce viva. Lo spirito pirolegnoso puro non deve avere azione sulla carta reattiva, non deve colorirsi all'aria, nè esser precipitato in nero dal protonitrato di mercurio; ma deve unirsi all'acqua in ogni proporzione, senza intorbidarla.

È un liquido fluidissimo, più leggiero dell'acqua. Il suo peso specifico essendo eguale a 0,798, incoloro, di un odore empireumatico particolare che rammenta insieme quello dell'alcool e dell'acido acetico, è infiammabilissimo e brucia con fiamma pallida. Si mescola in tutte le proporzioni all'acqua, all'alcool

ed all'etere, non ha azione sui colori vegetabili, bolle a 66° C. Distillato con sostanze che possano somministrargli dello ossigeno allo stato nascente, come p. es. con perossido di manganese ed acido solforico, si converte in una serie di prodotti ossigenati, fra' quali si trova l'acido formico.

L'acido nitrico lo trasforma in acqua ed acido ossalico; il cloro lo decompone dando luogo alla formazione di varj prodotti clorati.

L'alcool metilico scioglie coll'ajuto del calore delle piccole quantità di zolfo e di fosforo, molte resine e diversi olj essenziali; si combina alla barite, alla calce, ed al cloruro di calcio formando dei composti cristallini. È adoprato nelle arti invece dell' alcool, per disciogliere le resine.

L'acido solforico agisce su di esso togliendogli un equiv. d'acqua, e trasformandolo in ossido di metile.

**Ossido di Metile o Etere Metilico** $C^2H^3O$=MeO. — Si ottiene distillando un miscuglio di volumi eguali d'acido solforico concentrato e di spirito pirolegnoso. Si fanno passare i gas che si sviluppano, prima attraverso del latte di calce, e quindi in varie boccie tubulate riempite d'acqua pura. L'etere metilico si scioglie nell'acqua, la quale lo abbandona con un leggiero riscaldamento. Si raccoglie sul mercurio; e si priva dell' umidità e dello spirito pirolegnoso che ha trascinato seco, lasciandolo in contatto della potassa caustica.

È un gas incoloro, di odore etereo piacevolissimo, è molto infiammabile e brucia con fiamma azzurra pallida. Un freddo di —16° non è capace di liquefarlo. Si scioglie nell'acqua comunicandole un odore etereo ed un sapore irritante: un volume di acqua ne scioglie 37 volumi; nell'alcool si scioglie in proporzione molto più grande, come pure nell'alcool metilico e nell'acido solforico concentrato; quest' ultimo l' abbandona quando si aggiunge dell'acqua al miscuglio.

Combinandosi agli ossiacidi, l' ossido di metile forma dei sali neutri e dei sali acidi, che esamineremo fra poco.

Gli elementi dell'ossido di metile sono combinati nello stesso rapporto che nell' alcool etilico. La sua composizione non differisce da quella di questo composto che pel grado di condensazione delle molecole che lo costituiscono. La densità del suo vapore è rappresentata da 1,605, come quella dell'alcool ordinario; ma essa rappresenta due volumi, mentre questa ne rappresenta quattro.

**Solfuro di Metile** =MeS. — Si prepara facilmente per doppia scomposizione, facendo reagire del cloruro di metile sopra una soluzione alcoolica di monosolfuro di potassio. Si situa quest'ultima in una storta tubulata munita di un allunga e d' un recipiente, e per la tubulatura si fa giungere una corrente di cloruro di metile. Quando la soluzione ne sembra satura, si scalda leggiermente la storta, seguitando a far passare il cloruro di metile. Si condensa allora nel recipiente, che bisogna aver cura di raffreddare convenientemente, un liquido volatile che è il composto in questione. Dopo averlo lavato a più riprese coll'acqua, si distilla su del cloruro di calcio.

Il solfuro di metile è un liquido mobilissimo di odore molto disgustoso, più leggiero dell'acqua, che bolle a 41°.

## *Combinazioni del Metile coi corpi alogeni.*

Le combinazioni del metile col cloro, bromo, iodio ec., si ottengono facendo agire un idracido sull' idrato d' ossido di metile, ovvero distillando un miscuglio di solfato d' ossido di metile e di un sale alcide metallico.

Nel primo caso accade precisamente come nella formazione degli eteri cloridrico, bromidrico ec., vale a dire che l'ossigeno dell'ossido di metile si combina all' idrogeno dell' idracido per formare dell'acqua, mentre il corpo alogeno prende il suo posto. Così p. es. l'acido cloridrico decomponendosi coll' idrato d' ossido di metile, dà del cloruro di metile e due equiv. d'acqua. Infatti

| | | |
|---|---|---|
| Ch | H. . | =Ac. Cloridrico |
| Me | O+HO | =Idr. d' ossido di metile |
| MeCh,+2HO. | | =Cloruro di metile più 2 equiv. d'acqua. |

Nell'altro caso il metallo del sale alcide si ossida a spese dell'ossigeno dell'ossido di metile e si combina all'acido solforico, mentre il corpo alogeno si unisce al metile divenuto libero: così trattando del solfato d'ossido di metile per mezzo del fluoruro di potassio si ottiene del solfato di potassa e del fluoruro di metile. Infatti

$SO^3$ O Me =Solfato d'ossido di metile
K Fl=Flouruto di potassio

$SO^3KO$,+MeFl.
Solfato di potassa — Fluoruro di metile.

I composti del metile coi corpi alogeni sono senza azione sui colori vegetabili; l'acqua non li altera, e gli alcali caustici acquosi li decompongono difficilmente. Le soluzioni degli alcali nell'alcool o nello spirito pirolegnoso li decompongono invece in sali alcidi metallici e idrato d'ossido di metile.

Sono infiammabilissimi, e il prodotto costante della loro combustione è l'idracido del corpo alogeno che contengono; così il cloruro di metile sviluppa bruciando l'acido cloridrico.

Quando si fanno passare attraverso un tubo incandescente, si decompongono in idracido del corpo alogeno, in carburi d'idrogeno gassosi ed infiammabili, e lasciano un residuo carbonoso.

**Cloruro di metile o Idroclorato di Metilene** MeCh. — Il miglior processo per ottenere questo composto puro, consiste nello stillare del solfato d'ossido di metile con del sal marino, ovvero un miscuglio di sal marino, acido solforico e spirito pirolegnoso. Si raccolgono sull'acqua i prodotti della distillazione. L'acido solforoso, l'idrato d'ossido di metile e l'ossido di metile che si sviluppano accidentalmente si disciolgono in questo veicolo, e il cloruro di metile si sviluppa allo stato di gas.

È un gas incoloro di odore etereo e di sapore dolce, pochissimo solubile nell'acqua. La sua densità è di 1,737; a —18° e sotto la pressione ordinaria non si liquefà. Brucia con fiamma bianca nel mezzo, e verde sui margini.

**Ioduro di metile o Idriodato di Metilene** MeJ. — Si prepara ordinariamente distillando un miscuglio d'idrato d'ossido di metile con un terzo in peso d'iodio e un dodicesimo di fosforo, che si aggiunge a poco a poco in piccoli pezzi. Versando dell'acqua nel liquido stillato, l'ioduro di metile si separa immediatamente. Si purifica con nuove distillazioni su del cloruro di calcio e del massicot.

È un liquido incoloro, più pesante dell'acqua, che brucia difficilmente, e bolle fra 40° e 50°.

**Fluoruro di Metile** MeF. — Si ottiene distillando del solfato d'ossido di metile con del fluoruro di potassio.

È un gas incoloro, di odore etereo e grato, assai infiammabile e brucia con fiamma azzurra. L'acqua ne scioglie una volta e mezzo il suo volume.

**Cianuro di Metile** MeCy. — Si ottiene distillando del solfato d'ossido di metile con del cianuro di potassio o del cianuro di mercurio. È un liquido etereo insolubile nell'acqua.

## *Sali a base d'Ossido di metile*

L'ossido di metile combinandosi agli ossiacidi forma dei sali neutri e dei sali acidi. Nei primi l'acqua d'idrato dell'ossido è rimpiazzata dall'ossido di metile; gli altri sono formati da un equiv. di sal neutro e da uno di acido idrato.

*Dei Sali neutri.* — I sali neutri a base d'ossido di metile corrispondono agli eteri composti dell'etere e presentano le stesse reazioni colle soluzioni metalliche.

Gli ossidi metallici anidri non li alterano, mentre gli alcali idrati li decompongono: l'alcali si unisce all'acido, e l'ossido di metile all'acqua rimasta libera producendo dell'alcool metilico.

**Solfato neutro d'ossido di Metile** MeO,$SO^3$. — Quando si pongono in contatto l'acido solforico concentrato coll'idrato d'ossido di metile, accade una reazione analoga a quella che ha luogo col medesimo acido e l'alcool; si forma cioè del bisolfato d'ossido di me-

tile. Questo si decompone per mezzo del calore, in acido solforoso, ossido di metile, solfato neutro d'ossido di metile, e si carbonizza in parte. La quantità del solfato neutro d'ossido di metile che si ottiene, è tanto più grande quanto più acido solforico s'impiega.

Regnault ha dimostrato, che il solfato neutro d'ossido di metile può anche ottenersi, introducendo in un pallone accuratamente raffreddato del gas ossido di metile e dei vapori di acido solforico anidro, i quali si combinano appena sono in contatto. Il solfato neutro d'ossido di metile si ottiene ordinariamente distillando una parte di spirito pirolegnoso con 8 a 10 parti d'acido solforico. Nel recipiente si raccoglie il solfato neutro di metile insipido e sotto la forma di un liquido oleoso: si lava con acqua fredda per toglierli l'acido solforico, si secca quindi per mezzo del cloruro di calcio, e per liberarlo dall'acido solforoso si rettifica su della calce viva.

È un liquido incoloro di odore agliaceo, un poco più pesante dell'acqua, bolle a 188° C. e distilla senza alterarsi. La densità del suo vapore lo dimostra composto di volumi eguali d'acido solforico anidro e d'ossido di metile, condensati in un solo. Essa è eguale a 4,363.

È decomposto molto lentamente dall'acqua fredda, e prontamente dalla bollente che lo decompone in bisolfato d'ossido di metile e in spirito pirolegnoso. Gli alcali anidri non lo alterano; gli alcali idrati invece lo trasformano immediatamente negli stessi prodotti generati dall'azione dell'acqua bollente, colla differenza che l'alcali si combina al bisolfato di metilene per produrre un sale doppio.

Scaldato in una storta con un cloruro metallico, con un cianuro, o con un sale alcalino ad acido volatile (benzoato, succinato, ec. di potassa), si decompone in cloruro, in cianuro di metile o in un sale d'ossido di metile ad acido volatile, prodotti che distillano con facilità.

Dirigendo una corrente di gas ammoniaco nel solfato di ossido di metile, il miscuglio si scalda e si converte in una massa cristallina molle, distinta col nome di

**Solfometilane.** La sua composizione è espressa dalla formola

$$C^2H^5AzS^2O^6.$$

È una combinazione analoga allo ossametilane; infatti

*Ossametilane* $=C^2O^3,C^2H^3O,C^2O^3AzH^2$
*Solfometilane* $=C^2H^3O,SO^3,AzH^2S^2O^2$.

È dunque un composto di solfato d'ossido di metile e di solfamide.

**Nitrato d'ossido di Metile** $MeO,AzO^5$. — La reazione che l'acido nitrico esercita sull'idrato d'ossido di metile non è la stessa di quella che fa provare all'alcool, giacchè mentre questo ne è decomposto con grande facilità, dando origine a dei prodotti ossigenati e a del nitrito d'ossido di etile, lo spirito pirolegnoso invece ha bisogno del calore della ebullizione per esserne attaccato; di più l'acido nitroso non vi agisce, nè si forma traccia di nitrito d'ossido di metile.

Questo composto sembra non esistere; il nitrato si ottiene invece con facilità. Quando s'impiega un grande eccesso di acido nitrico concentrato, si forma dello acido formico e dell'acido ossalico senza traccia di nitrito e di nitrato d'ossido di metile.

Per ottenere convenientemente il nitrato d'ossido di metile, s'introduce in una storta una parte di nitro ed un miscuglio di due parti d'acido solforico ed una di spirito pirolegnoso; il miscuglio si scalda spontaneamente moltissimo e distilla senza bisogno di fornello. Bisogna aver cura di ben raffreddare il recipiente condensatore: ivi si riuniscono due liquidi dei quali il più pesante è il nitrato d'ossido di metile; l'altro volatilissimo non è stato bene studiato. Si separa il primo e si rettifica su del cloruro di calcio e del litargirio: le ultime porzioni che distillano sono perfettamente pure.

È un liquido incoloro, di odore etereo debole, più pesante dell'acqua, bolle a 66°, s'infiamma facilmente e brucia con fiamma gialla. Scaldando il suo vapore al di sopra di 120° si decompone con forte detonazione in acido carbonico, acqua e deutossido d'azoto.

È solubile nell'acqua, e si mescola in tutte le proporzioni all'alcool, all'etere e allo spirito pirolegnoso.

**Borati d'ossido di metile.**

*Protoborato metilico.* $= 3C^2H^3O,BO^3$. — La reazione del cloruro di boro sullo spirito pirolegnoso è interamente paragonabile a quella che esercita sull'alcool. Il gas è assorbito con sviluppo di calore, e il liquido quando ne è saturo si separa in due strati: l'inferiore è bruno ed acidissimo, il superiore è limpido e incoloro, e contiene tutto il nuovo prodotto. Si decanta e si distilla immergendo nel liquido la bolla di un termometro, e quando la temperatura diviene costante si cambia di recipiente. Il prodotto dev'essere rettificato.

Il protoborato di metile è un liquido incoloro, mobilissimo, di odor penetrante che rammenta alquanto quello dello spirito pirolegnoso. Si mescola all'acqua, ma il liquido lascia bentosto depositare dello acido borico. La sua densità è di 0,955, bolle a 72° e brucia senza residuo con fiamma verde.

*Biborato metilico* $= C^2H^3O;2BO^3$. — Si ottiene facendo agire a caldo l'acido borico sullo spirito pirolegnoso, operando precisamente come per la preparazione del biborato etilico. Le sue proprietà sono pure completamente paragonabili a quelle di questo prodotto.

Non si è anche riusciti a preparare i silicati d'ossido di metile.

**Ossalato d'ossido di metile** $MeO,C^2O^3$. — Per ottenerlo si distilla un miscuglio di due parti d'acido solforico concentrato, una parte di biossalato di potassa, ed una di spirito pirolegnoso. Si ottiene l'ossalato di metilene sciolto in parte in un'eccesso di idrato d'ossido di metile, ed in parte solido e puro. Si abbandona tutto il prodotto all'evaporazione spontanea in un luogo caldo, e i cristalli che si depositano, si premono fra della carta sugante, quindi si sottopongono alla distillazione su dell'ossido di piombo per toglier loro l'acido ossalico libero.

L'ossalato d'ossido di metile è in masse bianche, solide, trasparenti e lucenti, formate di tavole romboidali. Si fonde a 54° e bolle verso 161°.

Si scioglie facilmente nell'acqua, decomponendosi in idrato d'acido ossalico e spirito pirolegnoso. Si unisce anche con facilità all'alcool e all'idrato d'ossido di metile, e la sua soluzione in questi due veicoli, saturata a caldo, lo abbandona col raffreddamento in grandi cristalli trasparenti.

Trattato coll'ammoniaca liquida, si converte in ossamide e idrato di ossido di metile.

Il gas ammoniaco reagendo su di esso mentre è fuso lo converte in una massa solida, bianca, solubile nell'alcool, da cui cristallizza per raffreddamento in cristalli cubici di splendore perlaceo. Questa sostanza è un composto di ossalato d'ossido di metile e di ossamide. La sua composizione ( $C^2H^3O,C^2O^3+C^2O^2,AzH^2$ ) corrisponde a quella dell'ossametane. Perciò ha ricevuto il nome di **Ossametilane.**

**Etere cloro-carbonico metilico** $MeO,C^2O^2Ch$. — Si forma nel contatto del gas cloro-carbonico coll'idrato d'ossido di metile. La formazione di questo corpo, la sua preparazione, ed il modo col quale si purifica sono gli stessi che per la combinazione corrispondente dell'etile.

È un liquido oleoso, più pesante e più volatile dell'acqua, di odor penetrante; è infiammabile e brucia con fiamma verde. In contatto dell'ammoniaca liquida fornisce un composto analogo all'uretane, che Dumas e Peligot hanno distinto col nome di *Uretilane.* — È cristallino e deliquescente.

## *Sali acidi a base d'ossido di metile.*

Questi sali contengono due equivalenti d'acido per uno d'ossido di metile ed uno di acqua. Corrispondono adunque ai sali acidi dell'etile che hanno per tipo l'acido solfovinico. Si combinano alle basi metalliche, formando dei sali neutri detti *Sali doppj di ossido di metile.*

**Bisolfato d'ossido di metile o Acido solfometilico.** $= HO,MeO2SO^3$. — Questa combinazione si forma mescolando all'ordinaria temperatura dell'acido solforico concentrato con dell'idrato d'ossido di metile, ovvero sciogliendo il solfato neutro nell'acqua bol-

Digitized by Google

lenie. Si ottiene facilmente allo stato puro trattando il solfometilato di barite coll'acido solforico allungato, ovvero il solfometilato di piombo coll' idrogeno solforato, filtrando il liquido dopo che si è effettuata la decomposizione, ed evaporando nel vuoto su dell'acido solforico.

È un liquido sciropposo incoloro, acidissimo, che si rappiglia all' aria in una massa composta di aghi bianchi. È solubile nell'acqua e nell'alcool. Posto in contatto delle basi, vi si combina formando dei sali doppj nei quali l'acqua d' idrato dell'acido è rimpiazzata da un equivalente d'ossido metallico. Sono questi i

**Solfometilati.** Sono tutti solubili nell'acqua, e si decompongono per mezzo del riscaldamento. Sottoposti alla distillazione secca, il loro prodotto predominante è il solfato neutro d' ossido di metile.

I solfometilati più conosciuti sono quelli di potassa, di barite e di piombo. La loro formola generale è eguale a $MO,MeO,2SO^3$. Il solfometilato di barite, da cui si ottengono la maggior parte degli altri solfometilati, si prepara nel modo seguente. Si fa un miscuglio di parti eguali di acido solforico concentrato e spirito pirolegnoso che si porta all'ebullizione; e dopo il raffreddamento vi si aggiunge dell'acqua. Si satura il liquido così ottenuto, prima con del carbonato di barite e quindi con della barite caustica.

Dopo aver tolto l'eccesso di barite con una corrente d'acido carbonico, si evapora il liquido a dolce calore fino a cristallizzazione. Il sale doppio cristallizza allora in tavole quadrate, o in laminette incolore, trasparenti, che sfioriscono all' aria.

Gli acidi Solfometilico e Ossalometilico corrispondenti agli acidi fosfovinico e ossalovinico non sono stati ancora ottenuti, ma nulla si oppone ad ammettere che possano esistere.

Fra i sali acidi a base d'ossido di metile è meritevole di menzione il

**Bisolfocarbonato d' ossido di metile** $=MeO\ 2CS^2$. È analogo all' acido xantico; non esiste libero, ma unito a basi metalliche. Il suo sale a base di potassa si ottiene aggiungendo dell' idrato di potassa ad una soluzione di solfuro di carbonio nello spirito pirolegnoso.

## *Sali a base di solfuro di metile.*

Quando si sottopone alla distillazione un miscuglio d' una soluzione di solfato doppio d'ossido di metile e di potassa e di solfidrato di solfuro di potassio, si ottiene un corpo dotato di una grande volatilità, e di odore agliaceo disgustoso. La sua composizione corrisponde a quella del mercaptano. È difatto un

**Solfidrato di solfuro di metile.** $MeS,HS$. — È un liquido incoloro più leggiero dell'acqua, che bolle a 21°. Agisce sugli ossidi di piombo e di mercurio, in modo che il suo idrogeno solforato si decompone, formando un solfuro metallico che si combina al solfuro di metile e costituisce dei solfosali analoghi ai mercaptidi.

## Amile $=C^{10}H^{11}=Ayl$

Si distingue col nome di Amile, il radicale ipotetico di una serie di composti che derivano da un prodotto conosciuto da lungo tempo in chimica, col nome di *Olio di Patate*.

L'acqua vite fabbricata coi semi delle cereali o colla fecola di patate, possiede un odore ed un sapore estremamente disgustosi, di cui s'è ignorato lungo tempo la cagione. È oggi indubitato che tali qualità sono dovute ad un'olio particolare che accompagna detta acqua-vite, e che si separa nella sua rettificazione.

La natura e la composizione di questa sostanza sono state perfettamente studiate da Cahours, il quale ha dimostrato che si deve considerare come un alcool particolare analogo all' alcool ordinario e allo spirito pirolegnoso; cioè come l' idrato dell' ossido di amile. Perciò le combinazioni dello amile possono essere espresse nel modo seguente.

$C^{10}H^{11}$ =Amile (ipotetico)
$C^{10}H^{11}O$ =Ossido di amile
$C^{10}H^{11}O+HO$=Idrato d'ossido di amile
$C^{10}H^{11}Br$ =Bromuro di amile
$C^{10}H^{11}I$ =Ioduro di amile
$HO,C^{10}H^{11}O,2SO^3$=Solfato acido d'ossido di amile
$BaO,C^{10}H^{11}O,2SO^3$=Solfato doppio d'ossido di amile e di barite.

**Idrato d'ossido di amile, Alcool amilico o Olio di patate.** $C^{10}H^{11}O.HO.$=AylO,HO. — Quando si distilla dell'acqua-vite di patate, si osserva, verso la fine dell'operazione, che nel recipiente passa un liquido lattiginoso che deposita a poco a poco un prodotto più denso, che si raccoglie nel pallone. Questo prodotto consiste in un miscuglio di olio di patate, acqua, ed alcool; bolle fra 85° e 90°, atteso che contiene più della metà del suo peso di questi due ultimi liquidi. Si purifica agitandolo ripetutamente nell'acqua, lasciandolo quindi per qualche tempo sul cloruro di calcio, e distillandolo nuovamente. Quando il suo punto d'ebullizione è giunto a 132°, si cangia recipiente perchè ciò che passa allora è perfettamente puro.

L'idrato d'ossido di amile è un liquido incoloro fluidissimo, di aspetto oleoso, di odor forte e grato in principio, ma poscia estremamente nauseante. Il suo sapore è acre, i suoi vapori respirati eccitano la tosse ed il vomito.

È infiammabile, e brucia con fiamma azzurro-biancastra. A —19° o a —20° si solidifica producendo delle laminette cristalline. Le macchie untuose che produce sulla carta spariscono prontamente; esposto all'aria acquista reazione acida, si scioglie in piccola dose nell'acqua comunicandole il suo odore, è solubilissimo nell'alcool, nell'etere, negli olj grassi ed essenziali e nell'acido acetico concentrato. Scioglie il fosforo, lo zolfo e l'jodio senza alterarsi. Riscaldato colla potassa e la soda caustica si decompone; il cloro e l'acido nitrico lo decompongono parimente.

**Ossido d'amile o etere amilico.** AylO. Balard ha ottenuto questo prodotto, riscaldando a circa +100° un miscuglio di cloruro di amile e di potassa idrata, in un vaso chiuso e resistente.

È un liquido di odor soave che bolle a 112°.

**Cloruro di amile.** = AylCh. — Questo composto si prepara distillando parti eguali in peso di olio di patate e di percloruro di fosforo, lavando il prodotto della distillazione con acqua resa alcalina colla potassa, quindi disseccandolo su del cloruro di calcio, ed infine distillandolo.

È un liquido incoloro dotato di un odore aromatico assai grato, insolubile nell'acqua, bolle a 102°, s'infiamma e brucia con fiamma verde.

Facendo agire il cloro secco sul cloruro di amile, Cahours è giunto ad ottenere un corpo della seguente composizione:

$$C^{10}H^{5}Ch^{6}$$

La debole quantità d'idrogeno che rimane in questo composto e l'enorme quantità di cloro che invece vi s'è fissato, fanno presumere che prolungando sufficentemente l'azione si giungerebbe a trasformare il cloruro di amile in un cloruro di carbono della composizione $C^{10}H^{11}$.

**Bromuro di amile.** =AylBr. — Si ottiene distillando a dolce calore un miscuglio di 15 parti d'olio di patate, 8 di bromo ed una di fosforo. Si lava con acqua il prodotto ottenuto, e dopo averlo fatto digerire su del cloruro di calcio si purifica con nuove distillazioni.

È un liquido oleoso, incoloro, volatile, più pesante dell'acqua, di sapore acre e di odoro agliaceo penetrantissimo; s'infiamma con molta facilità e brucia con fiamma fuliginosa. Gli alcali caustici disciolti nell'alcool lo alterano con facilità. È solubile nell'alcool e nell'etere.

**Joduro di Amile** =AylJ. Si ottiene come il precedente sostituendo l'iodio al bromo. È liquido, incoloro, più pesante dell'acqua, di odore penetrante e di sapore agliaceo. A differenza del precedente si altera alla luce, e prende un color giallo rossastro.

Digitized by Google

## *Sali a base d'ossido d'Amile*

Fra i sali neutri a base d'ossido di amile ad acido minerale, i più conosciuti sono i silicati e i borati preparati recentemente da Ebelmen.

Il solfato, il nitrato, il nitrito ec. non sono stati preparati.

Più numerosi sono i sali neutri d'ossido di amile ad acido organico, ma i più conosciuti sono quelli degli acidi che studieremo in seguito.

Fra i sali acidi non si conosce che il

**Bisolfato d'ossido di amile o Acido solfoamilico.** = AylO,MO,2SO³.

Si prepara facendo reagire parti eguali di acido solforico concentrato e d'idrato d'ossido di amile, e neutralizzando il composto con del carbonato di barite. Si precipita del solfato di barite mentre il solfoamilato di barite resta disciolto. Se ne raccoglie la soluzione e si fa cristallizzare. Ottenuto il solfoamilato di barite puro si decompone con acido solforico allungato.

L'acido Solfoamilico resta disciolto, ed evaporandolo nel vuoto della macchina pneumatica si ottiene allo stato sciropposo e talvolta in aghi finissimi.

L'Acido solfoamilico a guisa dell'acido solfovinico si combina alle basi e costituisce i solfoamilati, che hanno la seguente composizione MO,AylO,2SO³

## *Sali a base di Solfuro di Amile*

**Idrosolfato di solfuro di amile o Mercaptano amilico.** =AylS,HS.

Si ottiene, secondo Krutzsch, saturando di gas idrogeno solforato una soluzione di solfoamilato di potassa, e distillando il prodotto in un bagno di cloruro di calcio.

Il Mercaptano amilico è un liquido oleoso dotato di un forte odore di cipolla; bolle a 117°. La sua densità a 21° è di 0,815

*Amilo-Mercaptide di Mercurio.* = AylS,HgS.

Il Mercaptano amilico si combina viva mente con produzione di calore al biossido di mercurio. Il prodotto è formato di cristalli lamellari, completamente insolubili nell'acqua, debolmente solubili nell'alcool e nell'etere.

*L'Amilo-Mercaptide di Piombo* è giallo ed amorfo; quello di rame è verdastro e glutinoso.

## *Derivati dei composti dell'Amile*

**Amilene.**=$C^{10}H^{10}$. — Questo carburo d'idrogeno è il resultato dell'azione dell'acido fosforico anidro sull'idrato d'ossido di amile: si ottiene distillando a più riprese dell'olio di patate sull'acido metafosforico. Nella reazione l'olio di patate perde due equiv. d'acqua. Infatti

$$\underset{\text{Idrato d'ossido d'amile}}{C^{10}H^{12}O^2} - 2HO = \underset{\text{Amilene}}{C^{10}H^{10}}$$

È un liquido più leggiero dell'acqua, limpido, di odore aromatico. Bolle a 160° e la densità del suo vapore è eguale a 5,061.

**Paramilene e metamilene**— Questi due carburi hanno la medesima composizione in centesimi dell'amilene, ma differiscono per lo stato di condensazione delle loro molecole. La composizione del *Paramilene* è espressa dalla formola $C^5H^5$ e quella del *Metamilene* dalla formola $C^{10}H^{10}$. La densità del vapore del primo è eguale 2,68; quella del secondo è eguale a 7,7; numeri esprimenti 4 volumi.

Si ottengono ambedue coll'azione del cloruro di zinco sull'idrato d'ossido di amile.

All'ordinaria temperatura l'olio di patate non si mescola ad una soluzione di cloruro di zinco ancorchè concentratissima (a +7° dell'areometro di Beaumè); ma col riscaldamento il miscuglio si effettua e il liquido omogeneo che ne resulta comincia a distillare a +130°. Se si raccoglie il prodotto e si sottopone ad una nuova distillazione, comincia a bollire a+60° e la temperatura s'innalza fino a+300°. Frazionando i prodotti di questa distillazione, se ne ottengono tre ben distinti.

Digitized by Google

Il primo, o il più volatile, agitato con dell' acido solforico concentrato, abbandona un nuovo liquido che galleggia sul miscuglio. È questo il *Paramilene*, che è rimarchevole pel suo odore di cavolo marcio. Bolle a +39

Il liquido che ha distillato verso 160° è identico all'amilene normale ottenuto per mezzo dell'acido fosforico anidro.

Infine, il terzo prodotto, raccolto verso +300°, è il *Metamilene*, e si distingue pel suo odor grato e aromatico.

Questi prodotti sono stati ottenuti da Balard; ma l' amilene era stato precedentemente ottenuto da Cahours per mezzo dell'acido fosforico anidro.

## *Prodotti dell'ossidazione dell' Idrato d'ossido d'amile.*

**Acido Valerianico** o **Valerico** $=HO,C^{10}H^{9}O^{3}$

Scaldando dell'idrato d'ossido di amile con dell'idrato di potassa, v'ha sviluppo d'idrogeno e formazione di un sale di potassa il cui acido è identico a quello che si estrae dalla radice della Valeriana (*Valeriana Officinalis*), cioè all'acido Valerianico (1). Quest'acido è il resultato finale della reazione; ma prima di subire questa trasformazione l'olio di patate passa per uno stato intermedio, e costituisce una nuova sostanza che si combina alla potassa, detta

**Valeraldeide** o **Valerale**, che ha la seguente composizione $C^{10}H^{10}O^{2}$.

Perciò le trasformazioni che l'olio di patate subisce sotto l' influenza dell' idrato di potassa, possono esprimersi colle equazioni che seguono:

Olio di patate . . $C^{10}H^{12}O^{2}-H^{2}=$
Valeraldeidato di potassa. $\}$ $KO,C^{10}H^{10}O^{2}-H+O=$
Valerianato di potassa $KO,C^{10}H^{9}O^{3}$

È l'acqua dell'alcali idrato che fornisce l'ossigeno in questa decomposizione; l'idrogeno della medesima si sviluppa allo stato di gas.

Per eseguire convenientemente l' indicata reazione, si pone in un matraccio una parte di olio di patate e dieci parti di un miscuglio di potassa e di calce fuse insieme a pesi eguali. Appena accade il contatto di queste sostanze, la temperatura del miscuglio s'innalza, e la massa inglallisce. Allora s'immerge il matraccio in un bagno di lega fusibile che si riscalda fino a 178° o 200°, e tosto si produce un grande sviluppo d'idrogeno. Operando sopra quaranta grammi d'alcool amilico, convien mantenere la temperatura del miscuglio verso 200°, per circa dodici ore. Quando lo sviluppo dell'idrogeno è cessato, si chiude il pallone e si lascia raffreddare la massa fuori del contatto dell'aria; poscia s'introduce rapidamente in una cassula e si copre di acqua. Senza queste precauzioni, la massa porosa esposta all' aria ne assorbirebbe l'ossigeno e si riscalderebbe a tal punto da prender fuoco come dell'esca.

Essendo la massa stemprata nell' acqua, s'introduce in una storta, e vi si aggiunge a poco a poco dell'acido solforico diluito in leggiero eccesso; si distilla il prodotto onde ottenere l'acido valerianico, e se ne ricevono i vapori in una soluzione di carbonato di soda. Si produce del valerianato di soda che resta disciolto, e il valeraldeide e l'olio di patate che passano nella distillazione, rimangono liberi e devono essere separati.

Il Valerianato di soda così purificato dev'essere tirato a secchezza, e quindi introdotto in una provetta assai alta, ove si decompone per mezzo di acido nitrico puro debolmente allungato. L'acido valerianico è messo in libertà e viene a formare uno strato oleoso alla superficie del liquido. Si decanta e si distilla per ottenerlo puro.

Uno dei migliori processi per ottenere l'acido Valerianico dalle radici della Valeriana, è quello adottato dal principe Luigi Bonaparte.

Ecco in che consiste.

Si distillano le radici di valeriana in un alambicco, su dell'acqua carica di sal marino onde inalzarne il punto di ebullizione. Si raccoglie il prodotto, finchè il liquido che distilla continua ad arrossare il tornasole. Si separa da questo l'essenza di valeriana che ha distillato, e quindi si satura l'acido valerianico per mezzo di un leggiero eccesso di acqua di calce. Allora si tira a secchezza la soluzione del valerianato di calce, e si decompone questo sale in una provetta, per mezzo dell'acido nitrico, come nel caso precedente.

(1) Questa rimarchevole trasformazione è stata osservata la prima volta da Dumas.

Digitized by Google

L'acido Valerianico esiste anche nella scorza e nelle bacche del *Viburnum Opulus*, come l'hanno provato recentemente Kraemer e Moro. Si produce inoltre in molte circostanze: Cahours l'ha ottenuto per l'azione del nero di platino sull'idrato d' ossido di amile; Baiard ne ha constatata la produzione nelle vinacce che si alterano in contatto dell'aria e nelle croste di varie sorta di formaggi, e il Principe Luigi Bonaparte nel grano avariato nelle sentine dei bastimenti.

L'acido Valerico forma due idrati. Quando si separa dalla soluzione acquosa di un valerato, per mezzo di un acid più forte, contiene 3 equiv. d'acqua; costituisce allora l' *acido Valerico triidrato*, che si converte colla distillazione in *acido Valerico monoidrato* o ad un solo equivalente d'acqua. Perciò quando si distilla l'acido valerico triidrato, si ottiene prima dell'acqua pura che diviene poi lattiginosa, e infine distilla l'acido monoidrato incoloro.

Quest'idrato costituisce un liquido oleoso, fluidissimo e limpido, dotato di un vivo odore di valeriana, di un sapore prima acre ed acuto, quindi dolciastro, e produce sulla lingua una macchia bianca. È più leggiero dell'acqua, s'infiamma facilmente e brucia con fiamma bianca e fuliginosa. È poco solubile nell' acqua, ma solubilissimo nell'alcool, nell'etere e nell'essenza di trementina. Bolle a 175°; una bassa temperatura non lo solidifica.

Il cloro gli toglie dell'idrogeno e vi si sostituisce producendo due acidi particolari. L'acido nitrico non lo altera, sia a caldo che a freddo; l' acido solforico lo carbonizza a caldo sviluppando dell'acido solforoso.

L'acido Valerico triidrato bolle a 132°, non si scioglie nell'essenza di trementina, e si decompone distillandolo su del cloruro di calcio. Secondo Dumas, quest'acido si decompone spontaneamente anche all'ordinaria temperatura, depositando delle goccie di umidità; onde a suo parere la sua esistenza è effimera.

**Valerianati o Valerati.**

L'acido valerico è monobasico; i suoi sali neutri hanno un solo equivalente di base. Possono perciò essere espressi colla formola generale, MO,Va

*Valerato d' ossido d' etile* o *Etere valerianico* = AeO,Va.

È stato scoperto da Ollo. Si ottiene distillando una soluzione alcoolica di un valerianato, a cui si è aggiunto prima dell'acido solforico. Si versa dell'acqua sul prodotto distillato, e l'etere valerico si separa in abbondanza. Si purifica nel modo ordinario.

È un liquido oleoso, incoloro, di un odore grato di frutta misto un poco a quello di valeriana; la sua densità allo stato liquido è di 0,894 a 13°. La densità del suo vapore è di 4,53.

*Valerato d' ossido di amile* o *Etere valeramilico* $=C^{10}H^{11}O,C^{10}H^{9}O^{3}$.

Questo corpo è stato ottenuto la prima volta da Dumas e Stas.

Si prepara ossidando l'olio di patate per mezzo d' una soluzione di bicromato di potassa, e d'un eccesso di acido solforico. Si produce dell' allume di cromo, e dell'acido valerianico resta disciolto in un liquido acquoso che sovrasta all'etere valeramilico.

Ha un odore spiacevole di vecchio formaggio, o di vinacce in decomposizione; bolle a circa 196°. Trattato colla potassa fornisce del valerianato di potassa e dell'idrato d'ossido d' amile.

I Valerianati a base metallica conosciuti sono in gran numero. Alcuni di essi, sono vantaggiosamente impiegati in medicina, come p. es. quelli di zinco e di ferro, l' introduzione dei quali nella terapeutica è dovuta al principe Luigi Bonaparte.

**Acido cloro-valerisico.** = $HO,C^{10}H^{6}Ch^{3}O^{3}$. — Quest'acido si ottiene facendo passare del cloro secco nell' acido valerianico monoidrato, fuori della influenza della luce. Si raffredda il liquido al principio dell' azione, poi si riscalda dolcemente e si continua a farvi passare del cloro fintantochè si sviluppa dell'acido cloridrico. Per scacciare dal prodotto l'eccesso del cloro, vi si fa passare una corrente d'acido carbonico.

L'acido valerico monoidrato si converte in acido clorovalerisico, perdendo tre equiv. d'idrogeno, che sono rimpiazzati da tre equiv. di cloro.

L' acido Clorovalerisico è un corpo semifluido, trasparente, più pesante dell' acqua, senza odore, di sapore acre ed abbruciante. A —18 si rappiglia in massa so-

lida. Scaldato a 120° si decompone sviluppando acido cloridrico.

Posto in contatto dell'acqua vi si combina producendo un liquido fluidissimo poco odoroso, che conserva sempre una certa dose di umidità anche scaldato a 100° ed evaporato nel vuoto.

**Acido clorovalerosico.** Se invece di fare agire il cloro sull' acido valerianico all'ombra, si determina l'azione sotto l'influenza della luce diretta, si produce un nuovo acido contenente maggior quantità di cloro del precedente. Quando è anidro la sua composizione è rappresentata dalla formola $C^{10}H^{5}Ch^{4}O^{3}$, che esprime dell'acido valerianico anidro in cui quattro equivalenti d' idrogeno sono rimpiazzati dal cloro.

Quest'acido è semi fluido, inodoro, di sapore acre ed abbruciante, un poco amaro, più pesante dell'acqua. Non si solidifica a —18. È assai solubile nell' acqua e vi si combina formando un triidrato, il quale si decompone col riscaldamento sviluppando molto acido cloridrico. Questo triidrato si ottiene ancora, decomponendo il clorovalerosato di ammoniaca con un acido.

## *Derivati dell'acido valerico.*

**Valerale.** $=C^{10}H^{10}O^{3}=$ 4 vol — Questo prodotto è stato ottenuto da Chancel, distillando il valerianato baritico a fuoco nudo e alla temperatura del rosso scuro. Il prodotto dev' essere lavato con acqua, disseccato, e ridistillato.

È un liquido limpido e incoloro, fluidissimo, più leggiero dell'acqua, che bolle a 110°. È infiammabilissimo, e brucia con fiamma splendidissima leggiermente azzurra nel contorno. La spugna di platino lo trasforma in contatto della aria in acido valerianico.

Contiene un equiv. d' idrogeno di più, ed uno di ossigeno di meno dello acido valerianico.

Secondo Chancel la reazione che dà origine alla produzione del valerale è la seguente. Due equiv. di acido valerico si convertono primitivamente in due equiv. di valerone $2(C^{9}H^{9}O)$, i quali, per l'azione di un calore molto elevato, si trasformano in valerale ed in un carburo d' idrogeno gassoso della formola $C^{8}H^{8}$ (Butirrene). Infatti

$$\begin{array}{ll} 2 \text{ equiv. di} & \left\{\begin{array}{l} C^{9}\,H^{9}\,O \\ C^{9}\,H^{9}\,O \end{array}\right. \left\{\begin{array}{ll} C^{10}H^{10}O^{3} = & \text{Valerale} \\ C^{8}\,H^{8} \quad - & \text{Butirrene} \end{array}\right. \\ \text{Valerone} & \\ \hline & C^{18}H^{18}O^{2} = C^{18}H^{18}O^{2} \end{array}$$

Nonostante, l' identità del gas ottenuto e del butirrene non è stata constatata.

**Valerone.** $=C^{9}H^{9}O.$— Questo prodotto è stato ottenuto da Loewig, colla distillazione secca del valerianato di calce. Si produce ad una temperatura assai meno elevata di quella che dà origine al valerale. Non è che dell' acido valerianico meno un equivalente d' acido carbonico. Infatti.

$$\begin{array}{ll} C^{9}H^{9}O & = \text{Valerone} \\ C \quad O^{2} & \\ \hline C^{10}H^{9}O^{3} & = \text{acido Valerianico anidro.} \end{array}$$

È un liquido oleoso, che purificato con varie rettificazioni diviene incoloro, fluido, e più leggiero dell'acqua.

## Cetile$=C^{32}C^{33}=$Ce

Il Cetile è un radicale ipotetico, analogo ai precedenti. L'idrato del suo ossido corrisponde perfettamente all' alcool.

**Idrato d' ossido di cetile, o Etale-alcool cetilico** $C^{32}H^{33}O,HO$ — Questo composto si estrae dal bianco di balena o spermaceti. Si ottiene allo stato puro col metodo seguente.

Si prendono due parti di spermaceti, si fondono, e vi si aggiunge a poco a poco una parte d' idrato di potassa in piccoli pezzi, avendo cura di agitare incessantemente la combinazione si opera rapidamente con sviluppo di calore. Quando la massa è divenuta solida, si scioglie nel-

Digitized by Google

l'acqua, e quindi si tratta con acido cloridrico in leggiero eccesso, al calore dell' ebullizione. Viene allora alla superficie del liquido uno strato oleoso, che deve essere raccolto e sottoposto ad un nuovo trattamento simile al precedente. Lo strato oleoso che ottiensi dopo questo secondo trattamento, consiste in un composto di un' acido particolare, detto etalico, e di Etale, onde fatto digerire su del latte di calce, l'acido si combina a questa base, e l'Etale è pure trascinato nel precipitato. Allora si raccoglie questa massa salina, si dissecca, e si tratta con alcool freddo che scioglie solo l' etale. Si evapora la soluzione alcoolica, si riprende il residuo con etere, si evapora di nuovo, ed infine si distilla a secco il residuo d'etale.

L' Etale costituisce una massa bianca, solida e cristallina, che si fonde un poco al di sopra di +48°, e si solidifica a +48°. Quando il raffreddamento della massa fusa si opera lentamente, cristallizza in lamine lucenti. La sua soluzione alcoolica, fatta alla temperatura dell'ebullizione, lo deposita in lamine cristalline. Distilla senz'alterarsi; scaldato coll'acqua si sviluppa col vapori di questa.

È insipido, inodoro, senz'azione sui colori vegetabili; brucia come della cera quando si scalda all'aria, è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell' etere. L'acido nitrico lo decompone, l'acido solforico concentrato lo converte, coll' ajuto del calore, in bisolfato di ossido di cetile. Gl'idrati alcalini lo decompongono.

**Cloruro di cetile** $C^{32}H^{33}Ch$. — Riscaldando, in una storta, un miscuglio di volumi eguali di etale e percloruro di fosforo ($PCh^5$), v' ha produzione di calore, fusione del miscuglio, e sviluppo abbondante d' acido cloridrico. Continuando il riscaldamento, distilla prima del protocloruro di fosforo, quindi del percloruro di fosforo, ed infine del cloruro di cetile sotto forma di un liquido oleoso. Nella storta rimane un miscuglio d'acido fosforico e di fosfato d'ossido di cetile.

Il cloruro di cetile si purifica dai cloruri di fosforo che lo imbrattano, lavandolo prima con acqua fredda e quindi con acqua bollente; ma per essere sicuri che non contenga più etale, giova distillarlo una seconda volta sul percloruro di fosforo. Le proprietà di questo corpo sono state poco studiate.

## *Sali a base d'Ossido di cetile*

L' ossido di cetile si combina a due equiv. d' acido solforico formando un bisolfato di cetile che non è stato ancora isolato, ma di cui si conoscono le combinazioni colle basi, e specialmente quella colla potassa. La composizione di questo bisolfato può esprimersi colla formola seguente $HO,C^{32}H^{33}O,2SO^3$. Essa è analoga a quella degli acidi solfovinico e solfometilico. Perciò Dumas distingue questo composto col nome di

**Acido solfocetilico**

L'Acido Solfocetilico si forma riscaldando a bagno maria un miscuglio di acido solforico ordinario ed etale, agitando continuamente la massa; ma non si è anche giunti a depurarlo dall'acido solforico eccedente.

*Solfato doppio d' ossido di cetile e di potassa* o *Solfocetilato di potassa* — $KO,C^{32}H^{33}O,2SO^3$.

Sciogliendo nell' alcool il prodotto impuro dell'azione dell' acido solforico sullo etale, e neutralizzando la soluzione con una soluzione alcoolica di potassa, si precipita del solfato di potassa, mentre il solfocetilato della stessa base rimane disciolto.

I cristalli di questo sale, che ottengonsi coll' evaporazione dell'alcool, sono purificati con delle ripetute cristallizzazioni, e lavati coll' etere per depurarli dall' etale che possono contenere.

Così ottenuto il solfocetilato di potassa è in lamine bianchissime perlacee.

## *Derivati del Cetile.*

**Cetene** $C^{32}H^{32}$. — Questo carburo di idrogeno, che differisce dal radicale cetile solo per contenere un equiv. d' idrogeno di meno, si ottiene distillando ripetutamente l'etale su dell' acido fosforico anidro. Il prodotto che distilla è dell' etale meno due equiv. d'acqua, di cui s'è impadronito l'acido fosforico. Infatti

$$C^{32}H^{34}O^2 - 2HO = C^{32}H^{32}$$

*Etale* *Cetene*

Da ciò resulta che l'etale racchiude un carburo d'idrogeno isomero col gas oleifico, ma molto diverso da lui per lo stato di condensazione dei suoi elementi.

Esso è un liquido oleoso, incoloro, che macchia la carta; non si scioglie nella acqua; si mescola in tutte le proporzioni coll'alcool e l'etere, e brucia con fiamma fuliginosa. Bolle verso 275°. La densità del suo vapore trovata coll'esperienza è di 8,007, numero non molto diverso da 7,843 ottenuto col calcolo.

**Acido etalico o Cetilico.** = $HO,C^{32}H^{31}O^3$. — Quando si mescola una parte d'etale con cinque o sei parti di un'alcali caustico, e specialmente di un miscuglio di parti eguali d'idrato di potassa e di calce viva, e che si scalda la massa fino a 210°, o 220°, si ottiene un abbondante sviluppo d'idrogeno puro, e nel tempo stesso si forma l'acido in questione che si combina alla potassa, formando un sale solubile nell'acqua.

Per separarlo si scioglie nell'acqua il residuo salino, e si satura la soluzione con acido cloridrico. Si precipitano allora dei fiocchi bianchi di acido etalico impuro che si lavano abbondantemente dopo averli fatti bollire nel liquido acido. Si fanno quindi bollire nell'acqua di barite e si evapora a secco il miscuglio, poi si ripiglia con alcool bollente a fine di sciogliere l'etale che può essere sfuggito alla reazione. Il sale di barite così purificato, decomposto coll'acido cloridrico, fornisce l'acido etalico libero, che si termina di depurare sciogliendolo nell'etere, filtrando ed evaporando la soluzione.

La teoria della formazione dell'acido etalico è la seguente. L'etale e l'idrato alcalino reagendo fra loro si decompongono reciprocamente. L'idrato alcalino cede all'etale due equiv. di ossigeno della sua acqua d'idratazione, e l'etale perde a sua volta due equiv. d'idrogeno. Infatti nella reazione si sviluppano quattro equiv. di idrogeno. L'acido etalico adunque non è che dell'etale che ha perduto due equiv. d'idrogeno, che sono stati rimpiazzati da due di ossigeno.

Infatti

$$\begin{array}{ll} & C^{32}H^{34}O^2 = \text{Etale} \\ \text{meno} & H^2 \\ \hline & C^{32}H^{32}O^2 \\ \text{più} & O^2 \\ \hline & C^{32}H^{32}O^4 = \text{Acido Etalico} \end{array}$$

L'acido Etalico è solido, incoloro, inodoro, insipido, più leggiero dell'acqua; fuso a un dolce calore si solidifica fra 53° a 60° C., e si presenta allora in forma d'aghi fini e lucenti riuniti in gruppi radiati. È insolubile nell'acqua, e si scioglie invece abbondantemente nell'alcool e nell'etere bollenti. Queste soluzioni concentrate si rappigliano in massa col raffreddamento; quando invece sono allungate lo lasciano cristallizzare in aghi sottili. Esposto al calore, in una cassula di porcellana, bolle come l'etale e si volatilizza senza lasciar residuo.

**Etalati.** — Tutti gli etalati sono insolubili nell'acqua o nell'alcool, eccetto quelli di potassa, di soda, e di ammoniaca. Gli etalati insolubili si preparano precipitando le soluzioni alcooliche dei sali metallici con una soluzione alcoolica di etalato di potassa o di soda. La formola generale degli etalati è $MO,C^{32}H^{31}O^3$, la quale dimostra che l'acido etalico è monobasico.

*Etalato d'ossido di cetile* o *Cetina* = $C^{32}H^{33}O,C^{32}H^{31}O^3$.

Chevreul distingue col nome di Cetina il *Bianco di Balena* o *Spermaceti* del commercio. Questa sostanza riempie le vaste cavità della testa di molti grandi cetacei ed in particolare del *Physeter Macrocephalus*. Essa trovasi sciolta in un olio particolare, da cui si separa spontaneamente dopo la morte dell'animale, sotto forma cristallina. Si purifica dall'olio che vi aderisce per mezzo della potassa caustica.

Chevreul considera la cetina come una combinazione degli acidi oleico e margarico (1) coll'ossido di cetile.

Le recenti ricerche di Smith conducono a riguardare diversamente la composizione

(1) Sono due acidi grassi che entrano nella composizione dell'olio di oliva.

di questo corpo. Questo chimico ha dedotto dalle sue analisi la formola bruta

$$C^{64}H^{64}O^{4};$$

la quale può dividersi nelle formole dell' acido etalico e dell' ossido di cetile. Infatti

$C^{32}H^{31}O^{3}$=Acido etalico
$C^{32}H^{33}O$ =Ossido di cetile

$C^{64}H^{64}O^{4}$

Perciò Smith considera la Cetina come un etalato d'ossido di cetile. Ciò che conferma questa veduta, è il modo col quale lo spermaceti si decompone nella distillazione. Infatti, fornisce dell'acido etalico idrato e del cetene, le formole dei quali riunite danno la composizione della cetina.

1eq. di cetene. $=C^{32}H^{32}$
1eq. d'acido etalico idrato $=C^{32}H^{32}O^{4}$

$C^{64}H^{64}O^{4}$= Cetina

Questo modo di considerare la Cetina, ci rappresenta questo corpo come un etere composto analogo a quelli a base di ossido d'etile, di ossido di metile ec. L'ossido cetilico rimpiazza in esso questi ossidi, e l'acido etalico v'è combinato nel modo stesso degli acidi organici negli eteri composti. Perciò quando si fa agire dell' idrato di potassa sulla cetina, essa dividesi ne'suoi due componenti: l' acido etalico si combina alla potassa, e l'ossido di cetile all'equiv. d'acqua di questa base, formando così un' idrato perfettamente analogo all'alcool, che è l'etale.

La Cetina è un corpo solido fusibile a 49°, si rappiglia col raffreddamento in una massa incolora, lamellosa, lucente; si decompone verso 360°, ha un debolissimo odore ed è insipida. È insolubile nella acqua, un poco solubile nell' alcool alla temperatura dell'ebullizione, e col raffreddamento la soluzione l'abbandona cristallizzata in lamine lucenti e perlacee. Brucia a guisa della cera, e perciò se ne fanno delle candele, che riescono bellissime a motivo della diafanità della sostanza. Sono conosciute col nome di candele diafane o di spermaceti, ed hanno un prezzo assai considerevole.

## Mesitile=$C^{6}H^{5}$

Quando si fanno passare i vapori dell'acido acetico concentrato, attraverso un tubo di porcellana scaldato al rosso scuro, ovvero quando si sottopongono gli acetati alcalini alla distillazione secca, si ottiene un prodotto particolare, che studieremo inseguito con molta estenzione sotto il nome di *Acetone*.

Kane assegna a questo composto la formola $C^{6}H^{6}O^{2}$, e avendolo stillato su dell' acido solforico fumante ne ha ottenuto, come prodotto principale, un carbore d'idrogeno della composizione $C^{6}H^{4}$, a cui ha dato il nome di *Mesitilene*.

Trattato col Percloruro di fosforo, l'Acetone somministra un corpo clorato composto di $C^{6}H^{5}Ch$, il quale sotto l' azione della potasa caustica si decompone in cloruro di potassio ed in un altro corpo costituito da $C^{6}H^{5}O$,in cui l'ossigeno ha preso il posto del cloro. Questo composto non differisce dall' acetone che per contenere un equiv. di meno di acqua; perciò l'acetone può considerarsi come il suo idrato e come tale entra nella classe degli alcooi. Kane l'ha distinto col nome di *Alcool Mesitico*.

Nei varj composti che questo chimico è riescito ad ottenere dall'acetone, è facile riscontrare la presenza costante del radicale composto $C^{6}H^{5}$.

La sua combinazione all'ossigeno è analoga all' etere, quella col cloro all' etere cloridrico.

Vedremo che l'iodio vi si combina parimente, che l'acido solforico forma secolui un composto corrispondente all' acido solfovinico.

È dunque indubitata la relazione che esiste fra il Mesitile e i radicali precedenti. Questa è la serie de' suoi composti.

$C^{6}H^{5}$ =Mesitile
$C^{6}H^{5}O$ =Ossido di Mesitile
$C^{6}H^{5}Ch$ =Cloruro di Mesitile
$C^{6}H^{5}I$ =Ioduro di Mesitile

$C^6H^5O,HO$ = Idrato d'ossido di mesitile o Alcool mesitilico

$C^6H^5O,SO^3$ = Solfato d'ossido di mesitile

$C^6H^5O,HO,2SO^3$ = Acido solfomesitilico

**Ossido di mesitile o etere mesitilico.** — Secondo Dumas questa sostanza è il primo prodotto della reazione dell'acido solforico sull'acetone; ma a misura che la temperatura s'innalza, l'acido solforico la distrugge e la trasforma in mesitilene.

Si ottiene aggiungendo della potassa caustica ad una soluzione alcoolica di cloruro di mesitile finchè il miscuglio sia sensibilmente alcalino, quindi vi si versa otto o nove volte il suo volume di acqua. Dopo aver decantato il liquido oleoso che si separa, si purifica ponendolo in contatto del cloruro di calcio e sottoponendolo ad una nuova distillazione.

È un liquido incoloro e limpido, dotato di un'odore analogo a quello della menta piperita; entra in ebullizione a 120°, s'infiamma facilmente e brucia con fiamma fuliginosa e risplendente.

**Cloruro di mesitile.** — Questo composto non si può ottenere coll'azione diretta dell'acido cloridrico sull'acetone, giacchè il prodotto che ne resulta si decompone prontamente in varj corpi di natura diversa. Si prepara aggiungendo due parti di percloruro di fosforo ad una parte di acetone, avendo cura di raffreddare il miscuglio. Se dopo la reazione si versa su di esso dell'acqua, il cloruro di mesitile si separa.

Esso è un liquido oleoso più pesante dell'acqua, che per l'azione del calore si converte in acido cloridrico e mesitilene.

**Ioduro di mesitile.** — Si ottiene per mezzo di un miscuglio d'iodio, fosforo ed acetone, ma questo processo non lo dà giammai allo stato puro. Distillando un tal miscuglio, passa dell'acido idrojodico ed un liquido oleoso pesante di color bruno cupo a motivo di un piccolo eccesso d'iodio. Il suo odore somiglia quello dell'etere idrojodico; una soluzione di potassa caustica allungata lo scolorisce, ma riprende tosto il suo colore restando esposto all'aria. Il calore lo decompone come il composto precedente.

## *Sali a base d'ossido di Mesitile.*

Mescolando l'alcool mesitico con due volte il suo peso d'acido solforico concentrato, la massa si riscalda moltissimo, acquista un color rosso cupo e sviluppa dell'acido solforoso. Se quando il liquido è raffreddato, vi si mescola due o tre volumi d'acqua, e si neutralizza con del carbonato di barite o di calce, si ottiene un precipitato di solfato di barite o di calce ed un sale solubile di una di queste due basi. Quello a base di calce cristallizza difficilmente ed è deliquescente; quando si scalda prende fuoco e lascia un residuo di solfato di calce che possiede una leggiera reazione alcalina. La sua composizione si esprime colla formola

$$CaO,C^6H^5O;2SO^3.$$

Il sale di barite cristallizza in tavole che posseggono uno splendore perlaceo; divien bruno al calore, e lascia dopo la calcinazione un residuo di solfato di barite. La sua formola è rappresentata da

$$BaO,C^6H^5O,2SO^3.$$

Non si è anche riusciti a preparare il solfato acido a base d'ossido di mesitile. ($HO,C^6H^5O,2SO^3$). Quando si decompone uno dei sali precedenti per mezzo dello acido solforico diluito, si ottiene un liquido che si decompone coll'evaporazione, sviluppando acido solforoso ed ossido di mesitile.

Quando sull'alcool mesitilico si fa reagire una quantità d'acido solforico minore che nel caso precedente, e che nel resto si opera nello stesso modo, saturando cioè il prodotto colla barite e colla calce, i sali solubili che se ne ottengono, invece di contenere del solfato acido d'ossido di mesitile contengono il solfato neutro di questa base: sembra anzi che questo genere di composti si formino più facilmente, giacchè accade spesso di ottenerli anche quando s'impiega una grande proporzione di acido, coll'intenzione di formare un solfato acido.

Digitized by Google

**Acido ipofosfomesitiloso** = $HO,C^6H^5O,PO$. — Quando si prepara l'ioduro di mesitile distillando un miscuglio d' iodio, di fosforo e d'alcool mesitico, resta nella storta un liquido denso che raffreddandosi si solidifica in una massa di cristalli, simile allo amianto. Questi cristalli costituiscono l'acido ipofosfometiloso impuro; sono solubili nell'acqua e formano un liquido inodoro, acido ed amaro. La soluzione neutralizzata col carbonato di barite, fornisce un sale insolubile bianco ed un altro solubile. La soluzione evaporata fino a secchezza forma raffreddandosi una massa cristallina. Questa si tratta con dell'alcool concentrato, che scioglie una certa quantità d'ioduro di bario proveniente dall'acido idrolodico che imbrattava i cristalli della storta. Così purificato, l'ipofosfomesitilito di barite si presenta sotto la forma di piccoli grani cristallini bianchi, angolosi, neutri, che s'infiammano col riscaldamento sviluppando dei densi vapori d'acido fosforico. Il residuo calcinato consiste in fosfato di barite. Questo sale, analizzato da Kane, ha la seguente composizione

$$BaO,C^6H^5O,PO+aq.$$

**Acido Fosfomesitilico.** $=C^6H^5O,PO^5$

Quando si mescola l' acido Metafosforico($HO,PO^5$) con un egual peso di acetone, si sviluppa molto calore, ed il miscuglio divien bruno. Se allora si neutralizza il liquido con una base, si ottiene un fosfomesitilato solubile. Il Fosfomesitilato di soda ha la seguente composizione

$$NaO,C^6H^5O,PO^5+6aq.=$$

## *Derivati del Mesitile*

**Mesitilene.** $C^6H^4$. Quest'Idrogeno carbonato si ottiene, distillando l'acetone con un mezzo volume d'acido solforico fumante. Sul prodotto della distillazione nuota un olio giallastro, che si decanta, e si lava con cura per ispogliarlo dall' acido solforoso che l'accompagna. Allora si distilla prima a bagno maria, per separarne una certa quantità d'acetone, quindi a fuoco nudo. La distillazione non deve prolungarsi di troppo, perchè sulla fine si sviluppa una sostanza estranea che altera il prodotto. Il mesitilene così ottenuto, si fa digerire su del cloruro di calcio fuso, si decanta e si distilla di nuovo.

Questo carburo d'idrogeno è un liquido incoloro leggierissimo, di odore debolmente agliaceo, che bolle a 133°. Brucia con fiamma bianca splendente spandendo molto fumo. Gli alcali non hanno azione su di esso, gli acidi concentrati lo decompongono

Il cloro e il bromo agiscono su di esso, togliendogli ciascuno un equiv. d'idrogeno a cui si sostituiscono, formando dei composti cristallini conosciuti coi nomi di *Cloromesitilene* ($C^6H^5Cl$) e *Bromomesitilene* ($C^6H^5Br$)

**Aldeide Mesitilico.** $C^6H^4O^2$

Quando si mescola dell'acido nitrico concentrato con due volte il suo volume di acetone, ha luogo una viva decomposizione accompagnata da sviluppo di calore. Raffreddando il vaso, ed aggiungendo dell'acqua quando l'azione è cessata, si ottiene un liquido giallo pallido che si separa dal resto del miscuglio. Esso è formato di due sostanze diverse, l'una di consistenza viscosa, l'altra fluidissima. La prima predomina quando l'azione dell'acido nitrico è stata molto energica. Essa costituisce il prodotto in questione. Kane esprime la sua composizione colla formola $C^6H^5O+HO$, e la considera come l' idrato dell'ossido di un nuovo radicale ($C^6H^5$), a cui ha dato il nome di *Ptelile*.

Secondo Kane, questo radicale entra nella composizione del cloromesitilene e del bromomesitilene; anzi questi due composti sono il cloruro e il bromuro di Ptelile.

Paragonando le formole di questo nuovo radicale e del mesitilene, si osserva che il primo differisce dall'altro per un equiv. di meno d'idrogeno.

Infatti

$$\underset{\text{Mesitilene}}{C^6H^4} - H = \underset{\text{Ptelile}}{C^6H^5}$$

Perciò supponendo che il Ptelile derivi dal mesitilene, come l'analogia c'induce a credere, l'origine di questo radicale è analoga a quella dell'amide. In conseguenza esso dovrebbe far parte dei radicali della sezione seguente; ma la sua storia è così incompleta, e i suoi composti sì poco stu-

Digitized by Google

diati.che è appena meritevole di esser menzionato fra i derivati del mesitile.

Quando la sua esistenza sarà meglio stabilita, la sua storia dovrà succedere a quella del Formile e dello Acetile, coi quali sembra avere le più strette analogie.

La sostanza fluida che accompagna l'aldeide Mesitilico è considerata da Kane come del

*Nitrato d'ossido di ptelile*$=C^6H^5O,AzO^5$

Si forma nella reazione di un equiv. di acido nitrico sopra un equiv. d'acetone: l'acido nitrico si decompone in acido nitroso e in due equiv. d'ossigeno che s'impadroniscono di due equiv. d'idrogeno dell'acetone, trasformando questo corpo in ossido di ptelile, che si combina all'acido nitroso rimasto libero. Infatti

$$\begin{array}{lll} \text{Acetone} & =C^6H^5O=C^6H^5O & +H^2 \\ \left.\begin{array}{l}\text{1 eq. d'ac.}\\ \text{nitrico}\end{array}\right\} & =AzO^5= \quad AzO^5 & +O^2 \\ \hline & C^6H^5OAzO^5+2HO & \\ & \text{Nitrato d'ossido} & \\ & \text{di ptelile.} & \end{array}$$

Il Nitrito d'ossido di ptelile è un liquido più pesante dell'acqua, che si decompone in contatto di questo liquido. Riscaldato ad una temperatura superiore a 100° si decompone parimente, e se il riscaldamento accade in un modo brusco ha luogo una forte esplosione.

## Glicerile$=C^6H^7=Gl$

Chevreul già da varj anni ha dimostrato, che gli olj fissi ed i così detti grassi sono costituiti da degli acidi particolari (1) in combinazione con un ossido organico. È questo l'ossido del radicale di cui trattiamo.

Quando detti corpi sono trattati con un idrato alcalino, subiscono le stesse decomposizioni cui vanno soggetti gli eteri composti nelle stesse circostanze: l'alcali si combina all'acido del composto, e l'acqua d'idratazione si combina invece alla base costituendo un' idrato. Nel caso dei corpi grassi è l'ossido di Glicerile che passa allo stato d'idrato, formando una sostanza particolare distinta col nome di *Glicerina* o di *Principio dolce degli olj*. Perciò il Glicerile è un radicale analogo all' etile, e l'idrato del suo ossido corrisponde all'alcool. Questa maniera di considerare la Glicerina è dovuta a Pelouze.

L'ossido di Glicerile è una combinazione di questo radicale con cinque equivalenti di ossigeno. ($GlO^5$.) Non si conosce allo stato libero, ma solo combinato all'acqua ed agli acidi.

**Idrato d'ossido di glicerile o Glicerina. — Alcool glicerico** $=C^6H^7O^5,HO=GlO^5,HO$. — Questo corpo è stato scoperto da Scheele, che gli diede il nome di Principio dolce degli olj. Chevreul ne fece poi conoscere l'importanza, mostrando che è sparso con profusione nella natura organica.

Si estrae dagli olj fissi e dai corpi grassi, facendo bollire queste sostanze nell'acqua insieme ad un' alcali energico. Questo si impadronisce degli acidi grassi, e l'ossido di glicerile rimane libero allo stato d' idrato. Allora si decompongono i sali formati, sia con acido tartrico, sia con acido solforico: gli acidi grassi si separano e a motivo della loro leggerezza si riuniscono alla superficie del liquido. Nella soluzione rimane il nuovo sale alcalino e l' idrato di ossido di glicerile, per cui evaporando la soluzione e trattando il residuo con alcool freddo, si scioglie la sola glicerina, e nel residuo rimane il sale alcalino.

Il metodo più comodo e che fornisce il prodotto più puro, consiste nel far bollire lungo tempo insieme un miscuglio di acqua, olio di oliva e litargirio. Gli acidi dell'olio di oliva si combinano all' ossido di piombo formando una massa bianca, insolubile, che costituisce il così detto cerotto Diachilon: la glicerina invece resta disciolta nell'acqua con un po'd'ossido di piombo. Si precipita quest' ultimo con una corrente d'idrogeno solforato, si evapora lentamente la soluzione, prima a bagno maria e quindi nel vuoto su dell' acido solforico.

(1) Questi acidi saranno da noi studiati inseguito sotto il nome di *Acidi Grassi*. I principali sono gli acidi Oleico, Margarico e Stearico.

L'idrato d'ossido di Glicerile si presenta sotto l'aspetto di un siroppo incoloro o leggiermente giallastro, senza odore, di sapor dolce molto pronunziato; più pesante dell'acqua, solubile in ogni proporzione in questo veicolo e nell'alcool, insolubile nell'etere. Si decompone ad un calore non molto alto, per cui non si può distillare. Scaldato in contatto dell'aria brucia con fiamma luminosa. L'acido nitrico lo trasforma in acido ossalico; il perossido di manganese e l'acido solforico lo convertono in acido formico ed acido carbonico. Fatto bollire con una soluzione di solfato di rame, ne precipita il rame allo stato metallico. La sua soluzione si conserva inalterata, tanto nei vasi chiusi che negli aperti.

La Glicerina si combina all'acido solforico, formando un bisolfato di ossido di glicerile; si unisce anche alla potassa ed alla barite. Scioglie a caldo l'ossido di piombo, tutti i sali deliquescenti, i solfati di potassa, di soda, di rame, e i nitrati d'argento e di potassa.

Il cloro ed il bromo l'alterano. Il cloro la converte in un corpo bianco, solido e fioccoso, di odore grato ed etereo, di sapore astringente, acido ed amaro. La sua composizione è rappresentata dalla formola $C^{12}H^{11}Ch^{5}O^{10}$. È dunque formato da due equiv. d'ossido di glicerile, in cui tre equivalenti d'idrogeno sono rimpiazzati dal cloro.

Il bromo si scioglie nella glicerina con produzione di calore: aggiungendo dell'acqua e scaldando, si ottiene una soluzione di acido idrobromico ed un liquido di consistenza oleosa, pesante, di odore grato ed etereo, solubile nell'alcool e nell'etere, dotato della seguente composizione.

$$C^{12}H^{11}Br^{5}O^{5}.$$

**Bisolfato d'ossido di glicerile o acido solfoglicerico.** $=HO,GlO^{5},2SO^{3}$. — Mescolando due parti d'acido solforico concentrato ad una parte di glicerina, questi due corpi si combinano sviluppando molto calore, ma senza annerire. Secondo Pelouze e Fremy, si ottiene lo stesso composto trattando gli olj ed i grassi coll'acido solforico concentrato.

Per isolarlo allo stato puro, si fa uso di una soluzione di solfato doppio d'ossido di glicerile e di calce, dalla quale si precipita la calce, con precauzione, per mezzo dell'acido ossalico.

È un liquido decisamente acido, che precipita i sali di barite e di calce, e decompone i carbonati con effervescenza. Si decompone lentamente in acido solforico e idrato d'ossido di glicerile: il riscaldamento facilità questa decomposizione.

Neutralizzando il bisolfato d'ossido di glicerile con delle basi, si ottengono dei sali doppj solubili, detti

**Solfoglicerati** analoghi ai solfovinati.

Il *Solfoglicerato di calce*, che serve alla preparazione dell'acido solfoglicerico, si ottiene neutralizzando il miscuglio d'acido solforico e di glicerina con del carbonato di calce, separando colla filtrazione il solfato di calce, ed evaporando il liquido fino a consistenza siropposa. Col raffreddamento della soluzione, il sale cristallizza in aghi prismatici o in lamine incolore che si purificano con nuove cristallizzazioni. Questi cristalli sono solubili nella metà del loro peso di acqua ed insolubili nell'alcool e nell'etere. La loro soluzione acquosa è amara; a 140° si decompongono sviluppando dei vapori molto irritanti e lasciando per residuo del carbone e del solfato di calce.

**Fosfato acido d'ossido di glicerile o Acido fosfoglicerico.** $=2HO,GlO^{5},PO^{5}$. — Questo composto è stato ottenuto recentemente da Pelouze.

Si ottiene mescolando della glicerina all'acido fosforico vetroso ($PO^{5},3HO$): operando sopra uno trentina di grammi di sostanza, la temperatura del miscuglio s'innalza almeno fino a + 100°. Se vi si aggiunge del carbonato di barite si sviluppa dell'acido carbonico, si forma un precipitato di fosfato di barite, e il fosfoglicerato di barite resta disciolto. Decomponendo questo sale coll'acido solforico in proporzione conveniente, si ottiene l'acido Fosfoglicerico disciolto.

I sali che l'acido Fosfoglicerico forma colle basi hanno la stessa formola di quest'acido, meno che in essi due equivalenti di ossido metallico rimpiazzano l'acqua basica. Sono quasi tutti solubili nell'acqua e insolubili nell'alcool, di modo che questo liquido li precipita dalle loro soluzioni acquose. Colla calci-

Digitized by Google

nazione, lasciano per residuo del fosfato neutro della base che contengono.

## *Derivati dei composti del Glicerile.*

**Acroleina.** $=C^6H^4O^2$. — Quando si distillano i corpi grassi, si sviluppa un prodotto volatile di odore acre insopportabile, che irrita fortemente gli occhi e gli organi della respirazione. Esso è dovuto alla decomposizione della glicerina, e Redtenbacher è giunto ad isolarlo. Si ottiene distillando in una corrente di gas acido carbonico, un miscuglio di glicerina, convenientemente disseccata, e di acido fosforico. Il prodotto della distillazione si compone di tre strati: l'inferiore è un'olio denso e pesante, lo strato di mezzo è un liquido acquoso contenente un acido libero, ed il superiore è costituito d'Acroleina. Si fa digerire tutto questo prodotto, a un dolce calore, su del litargirio, in un vaso chiuso e pieno di gas acido carbonico; poi si distilla, e non si raccoglie il prodotto prima che il liquido sia giunto alla temperatura di 52°. Si dissecca il nuovo prodotto su del cloruro di calcio fuso, e si distilla un'altra volta in una corrente d'acido carbonico.

L'Acroleina così ottenuta è un liquido oleoso limpido, dotato di un gran potere refrangente, ha un sapore abbruciante ed un odore estremamente irritante. È assai solubile nell'acqua. Nell'aria e nell'ossigeno si ossida rapidamente e si converte in un corpo dotato di reazione acida; in contatto dell'ossido d'argento ne riduce parte, e nello stesso tempo dà luogo alla formazione di un sale d'argento. L'acido formatosi è l'

**Acido acrilico** $=C^6H^4O^4$. — Il miglior modo di procurarsi quest'acido, consiste nell'aggiungere dell'ossido d'argento ad una soluzione d'acroleina nell'acqua, avendo cura di raffreddare il recipiente. La reazione produce un così forte sviluppo di calore, che senza questa precauzione una gran parte d'acroleina andrebbe perduta. Una porzione dell'ossido è ridotto, ed il sale d'argento che si forma si separa quasi interamente dalla soluzione. Si raccoglie il precipitato e si tratta con una conveniente quantità d'acqua bollente, che scioglie il sale e lo deposita col raffreddamento in masse mammellonari. Si decompone questo sale con una corrente d'idrogeno solforato, si satura l'acido libero con del carbonato di soda e si distilla il nuovo sale di soda con acido solforico.

L'acido Acrilico ha una grande somiglianza, sotto il rapporto dell'odore, del sapore, e delle proprietà chimiche, coll'acido acetico. I suoi sali si accostano moltissimo agli acetati. Si converte facilmente in acido acetico: quando si scioglie il suo sale di argento nell'ammoniaca, e poscia si satura questa base con acido nitrico, si separa dell'acetato d'argento.

## SEZIONE II.

### RADICALI IPOTETICI DI ORIGINE ANALOGA ALL' AMIDE

# Acetile

L'Etile perdendo due equivalenti d'idrogeno dà origine a questo nuovo radicale. Perciò la sua composizione è espressa dalla formola $C^4H^3$.

Si conoscono varie combinazioni dell'Acetile. Esso forma coll'ossigeno una serie di ossidi il cui termine è segnato dallo acido acetico; si combina al cloro formando un tricloruro, all'idrogeno costituendo un idruro. Questa è la serie de'composti dell'Acetile.

| | |
|---|---|
| Acetile | $=C^4H^3$ |
| Ossido di Acetile | $=C^4H^3O$ (è sconosciuto) |
| Idrato d'ossido d'acetile o Aldeide | $=C^4H^3O\ HO$. |
| Acido acetoso | $=HO,C^4H^3O^2$ |
| Acido acetico | $=HO,C^4H^3O^3$ |
| Idruro d'acetile | $=C^4H^3.H$ |
| Cloruro d'acetile | $=C^4H^3Cb$ |
| Bromuro d'acetile | $=C^4H^3Br$ |

**Idrato d'ossido di acetile o Aldeide.** $C^4H^3O,HO$. — Abbiamo già detto che l'Aldeide si forma nella lenta combustione degli elementi dell'alcool che

si opera per l'influenza del nero di platino. Esso producesi ancora in diverse altre circostanze; sia facendo passare dei vapori d'etere attraverso un tubo scaldato al rosso scuro, sia distillando dell'alcool con delle sostanze capaci di somministrargli dell'ossigeno allo stato nascente, ovvero trattando l'alcool col cloro gassoso. Nella distillazione del legno, e nella fabbricazione dell'aceto si produce sempre dell'aldeide.

Ordinariamente si prepara distillando un miscuglio di biossido di manganese, d'acido solforico allungato e d'alcool.

Due equiv. d'ossigeno forniti da due equiv. di biossido di manganese ossidano due equiv. d'idrogeno dell'alcool, trasformandolo in idrato d'ossido d'acetile. Infatti

$$C^4H^4O^2 = \text{Aldeide}$$
$$H^2 =$$
$$C^4H^6O^2 = \text{Alcool}$$

L'Aldeide così ottenuto è impuro, e contiene sempre molt'acqua, dell'alcool e dell'acetato d'ossido d'etile. Si purifica, facendo passare i suoi vapori attraverso dell'etere saturo di gas ammoniaco. L'Aldeide ha la proprietà di combinarsi all'ammoniaca, formando un composto cristallizzabile, insolubile nell'etere, che è un vero Aldeidato d'oss.d'ammonio ($AzH^4O,C^4H^4O$). A misura che questo prodotto si forma, si raccoglie e si scioglie in due parti d'acqua, si mescola a dell'acido solforico allungato, e si distilla raccogliendo il prodotto in un recipiente circondato di ghiaccio. Si rettifica distillandolo a bagno maria su del cloruro di calcio, avendo cura che la temperatura del bagno non oltrepassi i 30°.

L'Aldeide è un liquido incoloro, limpidissimo, di un odore etereo particolare e soffocante; refrange fortemente la luce e bolle a 21,8. Il suo peso specifico è di 0,790 a 18° C. Si mescola in tutte le proporzioni all'acqua, all'alcoòl e all'etere. È senz'azione sui colori vegetabili, s'infiamma con molta facilità e brucia con fiamma bianca molto pallida. Posto in contatto dell'ossigeno lo assorbe e si converte in idrato d'acido acetico. Scioglie, il fosforo, lo zolfo e l'iodio. Il cloro ed il bromo lo decompongono producendo dell'acido cloridrico o bromidrico ed alcuni prodotti oleosi che racchiudono del cloro e del bromo. Trattato con una soluzione di cloro, o coll'acido nitrico allungato, si trasforma in acido acetico.

L'acido solforico allungato, lo addensa e dopo un certo tempo lo carbonizza in parte.

La soluzione acquosa dell'aldeide scaldata coll'idrato di potassa non tarda a divenir bruna, e se ne separa bentosto un corpo bruno chiaro, galleggiante, che si lascia distendere in fili come una resina; riscaldata invece con dell'ossido di argento, questo si riduce, senza sviluppo di gas, tappezzando le pareti del vaso di uno strato risplendente di argento metallico, e nel liquido resta dell'acetito d'argento disciolto. Quest'ultima reazione si produce in tutti i liquidi che contengono dell'aldeide, versandovi alcune goccie d'ammoniaca caustica e quindi una quantità di nitrato d'argento capace di fare sparire la reazione alcalina. Questo carattere, come anche quello della formazione della resina colla potassa, servono spesso a riconoscere l'aldeide.

L'Aldeide subisce col tempo un'alterazione, per la quale si trasforma spontaneamente in due altri corpi, che posseggono la sua stessa composizione. Sono questi l'**Elaldeide** e il **Metaldeide**. Il primo è liquido, il secondo è solido.

La composizione dell'Elaldeide è espressa dalla formola $C^{12}H^{12}O^6$. La densità de' suoi vapori è tripla di quella de' vapori d'aldeide. Esposto alla temperatura di 0° si trasforma in una massa solida composta di lunghi aghi trasparenti simili a del ghiaccio, che il minimo calore è capace di fondere: difatto a +2 sono già ridotti allo stato liquido. In questo stato l'Elaldeide è analogo all'etere, più leggiero dell'acqua, fornito dell'odore dell'aldeide, ma ad un più debol grado. Bolle a 94°, il suo vapore è infiammabilissimo e brucia con fiamma azzurra. Non imbrunisce sotto l'azione della potassa, nè ha azione sull'ossido di argento. L'acido solforico lo annerisce.

Il Metaldeide è pure un prodotto della condensazione degli elementi dell'aldeide; ma la densità de'suoi vapori non è anche stata determinata.

Esso producesi anche all'ordinaria temperatura, abbandonando a se stesso l'al-

deide in un vaso ben chiuso: dopo un certo tempo vi si veggono depositare degli aghi bianchi e trasparenti, ovvero dei prismi incolori, che prendono a poco a poco una certa dimenzione. Questi cristalli si volatizzano a 120° senza fondersi; il loro vapore si condensa all'aria in fiocchi leggierissimi che hanno l'apparenza della neve. È insolubile nell'acqua, si scioglie benissimo nell'alcool, e cristallizza nuovamente da questa soluzione

## *Combinazioni dell'Aldeide*

Non si possono ottenere direttamente che due combinazioni d'Aldeide, cioè l'Aldeidato d'ammoniaca e quello di potassa. La combinazione dell'aldeide coll'ossido di etile, si produce insieme all'aldeide e al l'acido acetico, quando si pongono i vapori alcoolici in contatto del nero di platino in presenza dell'aria o dell'ossigeno.

**Aldeidato d'ammoniaca.** = $AzH^4O,C^4H^5O$. — Abbiamo già indicato come questo composto si prepara. Esso cristallizza in romboedri acuti, di un volume assai considerevole, fragili, incolori, trasparenti, dotati di molto splendore e dell'odore della trementina. Si fondono fra 70° e 80° e si volatizzano a 100°. Scaldati all'aria libera lasciano un residuo bruno e resinoso. Sono infiammabili e bruciano con fiamma gialla. Sono insolubili nell'etere, assai solubili nell'alcool e solubilissimi nell'acqua.

**Aldeidato di potassa.** $KO,C^4H^5O+aq$. — Si ottiene introducendo dei frammenti di potassio nell'aldeide. La temperatura s'innalza, l'aldeide comincia a bollire ed è in parte decomposto; si sviluppa dell'idrogeno, e dopo l'operazione rimane l'aldeidato di potassa solido, solubile nella acqua, decomponibile per mezzo degli acidi, dotato della proprietà di ridurre i sali d'argento coll'ajuto del calore.

**Aldeidato d'ossido d'etile.** = $AeO,C^4H^5O+aq$. — Questo composto distinto anche col nome di *Acetale*, si forma per l'azione del nero di platino sui vapori dell'alcool in presenza dell'aria.

Si prepara, introducendo in un vaso assai alto e a larga apertura, uno strato di alcool dell'altezza di circa un pollice, su cui si fanno galleggiare tre o quattro vetri da orologio contenenti ciascuno un sottile strato di nero di platino bagnato con un po'd'acqua. Si abbandona il vaso a se stesso in un luogo caldo, durante varj giorni. Bentosto il liquido diviene acidissimo e racchiude dell'acido acetico, dello acetale, dell'aldeide e un po'd'etere acetico. Dopo averlo neutralizzato con della creta si distilla, e si lascia il prodotto su del cloruro di calcio, che deve rinnovarsi finchè si vede assorbire l'umidità. L'alcool è assorbito coll'acqua, mentre l'acetale, l'aldeide e l'etere acetico si separano in forma di uno strato fluidissimo. Si decanta questo strato, e si distilla immergendo nel liquido la palla di un termometro. Quando la temperatura del liquido è giunta a 93°, si cambia di recipiente perchè ciò che allora distilla è dell'Acetale puro.

È questo un liquido incoloro, fluidissimo come l'etere, di un odore particolare caratteristico; è più leggiero dell'acqua, solubile in sei o sette parti di questo veicolo e in tutte le proporzioni nell'alcool. Scaldato in contatto dell'aria con una soluzione alcoolica di potassa, assorbe l'ossigeno, e il miscuglio acquista un color bruno cupo dovuto alla formazione della Resina d'aldeide.

**Acido Acetoso o Aldeidico.** — $HO,C^4H^5O^2$. Quest'acido si forma quando si scalda dell'ossido d'argento nell'aldeide: esso rimane nella soluzione combinato all'ossido metallico. Facendo passare una corrente d'idrogeno solforato in questo liquido, si precipita l'argento, e si ottiene un liquido acido consistente in una soluzione acquosa d'acido acetoso. In tale stato arrossa il tornasole ed è capace di neutralizzare gli alcali e gli ossidi metallici; nonostante non si è mai giunti a preparare questi sali allo stato puro, attesochè nell'evaporare le loro soluzioni essi imbruniscono alla prima impressione del calore, ed il loro acido si trasforma in acido acetico e in una sostanza resinosa analoga alla resina d'aldeide. Evaporati nel vuoto acquistano un color giallo. Questi sali trattati a freddo coll'acido solforico, anneriscono, e sviluppano un odore che ir-

rita fortemente gli occhi. Quando si tratta una soluzione di acetito di barite con del nitrato d'argento o di mercurio, si separa col calore dell'argento o del mercurio metallico, senza produzione di effervescenza: la soluzione contiene allora dello acetato di barite puro.

Abbiamo veduto che l'aldeide scaldato coll'ossido d'argento produce un sale d'argento solubile, riducendo una parte d'ossido allo stato metallico. Se si tratta l'acetito d'argento prodotto (1) con acqua di barite, in modo da precipitare tutto l'ossido d'argento, e quindi si scalda la soluzione di acetito di barite formatosi, si osserva che l'ossido d'argento si riduce completamente e l'acetito si trasforma in acetato. Questa reazione permette di stabilire quasi con certezza la composizione dell' acido acetoso. Infatti nell'acetato di barite l'ossigeno della base è a quello dell'acido come 1:3; ma uno dei tre equiv. d'ossigeno dell' acido era combinato all'argento dello acetito, ed è stato abbandonato dall'argento nella trasformazione dell'acido acetoso; perciò siccome la formola dell'acido acetico è$=C^4H^3O^3$, quella dell'acido acetoso sarà eguale $C^4H^3O^2$.

**Acido Acetico** $=HO,C^4H^3O^3=A$.

L'Aceto deve la sua acidità a quest'acido; anzi esso non è che un miscuglio di acido acetico, d'acqua, di sostanza colorante e di qualche impurità. L'aceto si fabbrica da lungo tempo per mezzo del vino, della birra e di tutti i liquori che hanno subito la fermentazione alcoolica. È stato già da gran tempo osservato che l'acidificazione dei liquori spiritosi è accompagnata da innalzamento di temperatura, e che la forza dell'aceto è in ragione della ricchezza alcoolica del liquore che l'ha prodotto. Egualmente si riconobbe per tempo, che l' accesso dell'aria è indispensabile all'acidificazione di cui si tratta. L'esperienza giornaliera aveva dunque già dimostrato che l'acido acetico è il prodotto dell'ossidazione dell'alcool; nonostante siccome i liquidi fermentati che forniscono l'aceto contengono molte sostanze estranee, che li alterano pure sotto l'influenza dell'aria, non si era mai acquistata idea esatta del fenomeno. Le esperienze di Davy furono le prime a gettar luce sulla teoria dell'acidificazione dell' alcool. Infatti, avendo egli osservato che il nero di platino in contatto dell'alcool diviene incandescente e dà luogo alla formazione dell'acido acetico, tracciò la via a Doebereiner per giungere alla completa spiegazione del fenomeno.

Questo chimico scoprì che nella produzione ordinaria dell'aceto, accade un fenomeno perfettamente paragonabile a quello osservato da Davy; cioè a dire, che nei liquori alcoolici che si acidificano vi sono sempre delle sostanze che agiscono a guisa del nero di platino, che determinano cioè l'alcool ad assorbire l'ossigeno dell'aria. È per questo motivo che l'alcool puro non è capace di acidificarsi, ancor che posto nelle stesse circostanze nelle quali il vino, la birra e gli altri liquori si convertono in aceto.

Ma qual'è il vero ufficio delle sostanze capaci di provocare la fermentazione acetica? Saussure ha provato che questi fermenti, i quali possono consistere in frammenti vegetabili, in trocioli, in segatura di legno, in terriccio ec, ec, quando sono umidi godono della proprietà di assorbire l'ossigeno dell' aria dando luogo alla formazione di acido carbonico e di prodotti più ossigenati solubili; prodotti che, volgarmente parlando, diremmo essere il resultato dell'ammarcimento delle rammentate sostanze.

La proprietà che hanno queste sostanze di assorbire l' ossigeno, non varia quando si bagnano con dello spirito di vino o dell'alcool allungato; ma in questo caso l'ossigeno si porta invece sull'alcool e lo trasforma in acido acetico. Perciò, i fermenti agiscono in questo fenomeno come semplici intermedj, condensando l'ossigeno per cederlo all' alcool. Nel vino che si acidifica spontaneamente, quest' effetto è prodotto da quella sostanza azotata scura e membranosa, conosciuta comunemente col nome di *Madre*.

Doebereiner, applicando questi fenomeni di fermentazione a dei miscugli di alcool e d'acqua, giunse a stabilire, che l' alcool assorbendo l' ossigeno produce acqua ed acido acetico senza sviluppare acido carbonico, e che gli elementi di un'equivalente d'alcool si combinano con quattro equiv. d'ossigeno in guisa che ne resultano un'equiv. d'acido acetico e tre di acqua, come provano le seguenti equazioni.

(1) Questo sale contiene un solo equiv. d'ossido d'argento

| | |
|---|---|
| 1 eq. d'Alcool $= C^4H^6O^2$ | $C^4H^3O^3 =$ 1 eq. Acido acetico |
| 4 d'Ossigeno $= O^4$ | $H^3O^3 =$ 3 eq. d'acqua |

$$C^4H^6O^4 = C^4H^6O^6$$

Abbiamo già detto che tale trasformazione non si opera tutta ad un tratto, ma che è invece la conseguenza di una serie di successive trasformazioni, per le quali l'alcool passa prima allo stato di aldeide, quindi a quello di acido acetoso, e infine allo stato d'acido acetico.

Da quanto abbiamo detto, deve facilmente apparire la differenza grandissima che esiste fra la fermentazione alcoolica e l'acetica. Nella prima le molecole dello zucchero prendono una diversa disposizione per l'influenza del fermento, e non attingono alcun elemento all'aria, all'acqua e ai corpi circondanti; nella fermentazione acetica invece l'ossigeno dell'aria è la cagione principale del fenomeno: i fermenti non vi agiscono catalitticamente, ma per una reazione chimica, simile a quella che si produce nelle camere di piombo nella formazione dell'acido solforico, in cui il biossido d'azoto serve d'intermedio all'ulteriore ossidazione dell'acido solforoso. (1)

Nei paesi ove il vino è scarso, l'aceto si prepara colla birra. A tal uopo si mescola del lievito a questo liquore, e si espone all'aria in tini aperti, in stanze assai calde. Quando s'impiega il vino, si sceglie quello che ha cominciato a inacidire, e si espone nelle stesse circostanze in contatto dell'aria dopo avervi immerso dei graspi d'uva ai quali nel principio dell'operazione si fa risentire ripetutamente l'azione dell'aria, immergendoli e ritirandoli successivamente dal liquido. Con questi processi l'aceto si ottiene lentamente, ma ne esistono dei molto speditivi, consistenti nel concorso simultaneo di tutte le circostanze che favoriscono l'ossidazione dell'alcool; cioè le condizioni di temperatura, di estenzione di superficie, e di accesso dell'aria. In Germania, si fa uso di un gran tino fornito nella sua parte inferiore di molti fori chiusi per mezzo di turaccioli di stoppa imbevuti d'acido acetico: si empie questo recipiente del liquore alcoolico che si vuole tutti dire, e quindi aprendo i fori rammentati, si fa scolare in un altro vaso a vasta superficie. Si ripete diverse volte quest'operazione, e il liquido non tarda a trasformarsi completamente in aceto. Avendo cura di riscaldare il liquore alcoolico fino a 24° o 30° prima di versarlo nel tino forato, la trasformazione accade assai più presto. Il liquore alcoolico di cui fanno ordinariamente uso in Germania per fabbricare l'aceto con questo metodo, consiste in un miscuglio di una parte d'alcool e quattro o sei d'acqua, a cui aggiungono $^1/_{100}$ di fermento, consistente in lievito di birra, in mosto, o in miele.

L'aceto quando è puro non soffre alterazione, ma se contiene delle sostanze organiche estranee perde a poco a poco la sua acidità e vi si producono delle pellicole gelatinose, ovvero un'infinità d'infusorj microscopici. Questi ultimi possono distruggersi facendo bollire l'aceto. Il sapore fresco e grato dell'aceto è dovuto ad una piccola quantità d'etere acetico.

L'Acido Acetico ottieni anche nella distillazione secca delle legna, la quale si effettua in cilindri di ghisa disposti convenientemente in forni fabbricati espressamente. Le separazione dell'acido dal catrame e dagli olj che lo imbrattano si eseguisce in un modo puramente meccanico. Si ottiene così un liquor bruno che possiede odore e sapore empireumatici, il quale distillato ripetutamente in vasi di vetro fornisce l'aceto di legna rettificato, detto anche *Acido Pirolegnoso*. È questo un liquido, giallo bruno, chiaro e trasparente, di odore e sapore assai meno empireumatici dell'acido bruto. Contiene però sempre dell'olio empireumatico, dello spirito pirolegnoso e del creosoto. Perciò non può essere impiegato agli usi culinari, e quando non è rettificato agisce come veleno.

Mollerat ha immaginato un metodo diverso, col quale ottiene l'acido acetico delle legna in uno stato più puro. Consiste nel convertire prima quest'acido in acetato di soda (2), e nel decomporre il sale for-

(1) Questo modo di considerare la fermentazione acetica appartiene a Liebig, e sembra il più razionale. Nonostante altri chimici considerano diversamente il fenomeno.

(2) Adoprando della soda per questa neu-

mato per mezzo dell' acido solforico. Questo processo ha due vantaggi: cioè 1° che l'acetato di soda essendo assai stabile permette senza decomporsi che il riscaldamento carbonizzi il catrame o lo renda insolubile, in modo da poterlo separare colla semplice dissoluzione del sale nell'acqua; 2° che l'acido acetico si possa separare senza distillazione dal solfato di soda, essendo questo insolubile nel primo. Tanto l'aceto prodotto colla fermentazione acetica, che l' acido pirolegnoso ottenuto colla distillazione del legno contengono l' acido acetico mescolato a molt' acqua, ma non in uno stato costante di diluzione. Da questi prodotti può estrarsi l' acido acetico ad un solo equivalente d' acqua, neutralizzandoli con una base e decomponendo poscia con un' acido minerale il sale formato.

L'Acido Acetico idrato ($HO,C^4H^6O$) si ottiene distillando gli acetati secchi con acido solforico. Per ottenerlo in grande si adopra l'acetato di soda ovvero l' acetato di piombo, che si decompongono con acido solforico spogliato precedentemente d'acido nitroso e d'acqua per mezzo dell'ebullizione.

Il così detto *Aceto radicale* non è dell' acido acetico idrato puro, ma contiene sempre una certa quantità d'acqua. Si ottiene sottoponendo alla distillazione secca l'acetato di rame cristallizzato, senza l'aggiunta di alcun'acido.

L' Acido Acetico idrato o *Acido acetico cristallizzabile* è un liquido fluidissimo limpido come l'acqua, di odore penetrante e soffocante, di sapor mordicante; a 17C divien solido e cristallizza in lamine trasparenti, a 120° entra in ebullizione. Corrode la pelle a guisa dell'acido solforico; arrossa energicamente la tintura di tornasole. Attira i vapori acquosi dell'aria, e si scioglie in tutte le proporzioni nell'acqua, nell'alcool e nell'etere. All'azione del calore l'acido acetico distilla senza decomporsi; i suoi vapori sono infiammabili, e fatti passare attraverso un tubo ripieno di carboni incandescenti si decompongono, formando acido carbonico, acqua, ossido di carbono e idrogeno carbonato.

**Acetati.** L'Acido Acetico si combina agli ossidi metallici formando dei sali solubili, all'eccezione di quelli a base d'ossido d'argento, d'ossido di molibdeno, d' ossido di tungsteno e di sottossido di mercurio. Gli acetati neutri contengono un solo equivalente di base per uno di acido. Non v'ha che un solo acetato acido, cioè l'acetato acido d'ammoniaca, ma vi sono degli acetati basici a diversi gradi di saturazione.

Gli Acetati si decompongono col calore somministrando dei prodotti variabili a seconda dell'affinità dell'acido per la base. Quando si calcinano in vasi chiusi gli acetati della prima sezione, si richiede per decomporli un'alta temperatura. L' acido è completamente decomposto, l' alcali resta allo stato di carbonato, a meno che la temperatura non sia tale da decomporre anche questo sale, e si ottengono varj prodotti consistenti in idrogeno carbonato, gas acido carbonico, ossido di carbono, acqua, olio empireumatico, e infine, come prodotto principale, un liquido incoloro fluidissimo, detto *Acetone*, di cui studieremo fra poco le proprietà.

L'acido acetico si separa dagli ossidi della seconda sezione con molta facilità, e quasi senza alterazione. Gli acetati dei metalli della terza e della quarta sezione somministrano colla distillazione dell'acido acetico e dell'acetone. Il residuo si compone di un poco di carbone, del metallo, o del suo ossido quando questo è poco riducibile. Così gli acetati di rame, di piombo e di nickel lasciano dopo la loro decomposizione un residuo metallico, mentre l' acetato di protossido di ferro lascia un'ossido nero, quello di manganese un ossido bruno, quello di zinco un' ossido bianco.

Infine gli acetati delle ultime due sezioni si convertono ad una temperatura poco alta, in metallo, acido acetico ed acido carbonico.

Gli acetati che possono subire la fu-

tralizzazione il processo sarebbe troppo costoso; perciò per procurarsi l'acetato di soda economicamente si ricorre ad una serie di decomposizioni. Si mescola prima all'acido pirolegnoso una quantità di solfato di soda proporzionale a quella dell'acido, si scalda il miscuglio, si scioglie nell'acqua e si evapora sino ad una certa densità. Allora vi si versa della creta polverizzata, la quale è decomposta con effervescenza dal solfato di soda; si precipita del solfato di calce, e nel liquido resta l'acetato di soda che si fa cristallizzare con una conveniente evaporazione.

sione ignea, dopo averla subita cristallizzano per raffreddamento in pagliette squamose, risplendenti e caratteristiche. Talvolta gli acetati trovandosi allo stato di soluzione subiscono una decomposizione spontanea, per la quale la loro base passa allo stato di carbonato, e il liquido si cuopre di funga. Questo fenomeno di cui non si sa dare una sufficiente spiegazione, si produce più specialmente cogli acetati della prima sezione.

Gli Acetati sono facili a caratterizzarsi all' odore acetico che spandono trattati coll'acido solforico, ed ai precipitati bianchi lamellosi che somministrano per mezzo del nitrato d'argento o del nitrato di sottossido di mercurio.

*Quadro della Composizione degli Acetati*

| | | |
|---|---|---|
| Acetati acidi | Acetato acido d'ossido d'ammonio. | $=HO,AzH^4O,2\bar{A}$. |
| Acetati neutri | Acetato d'ossido d'etile o *Etere acetico* . . . | $=AeO,\bar{A}$ |
| | Acetato d'ossido di metile o *Etere acetico metilico* | $=MeO,\bar{A}$ |
| | Acetato d'ossido d'amile o *Etere acetico amilico* | $=AyiO,\bar{A}$ |
| | Acetato d'ammoniaca o *Spirito di minderero* . | $=AzH^4O,\bar{A}$ |
| | Acetato di potassa o *Terra fogliata di tartaro*. | $=KO,\bar{A}$ |
| | Acetato di soda o *Terra fogliata minerale* . | $=NaO,\bar{A}+6aq.$ |
| | Acetato di barite . . . . . | $=BaO,\bar{A}+aq.$ |
| | Acetato d'allumina . . . . . | $=Al^2O^3,3\bar{A}$ |
| | Acetato di manganese . . . . . | $=MnO,\bar{A}$ |
| | Acetato di protossido di ferro . . . . . | $=FeO,\bar{A}$ |
| | Acetato di sesquiossido di ferro . . . . . | $=Fe^2O^3,3\bar{A}$ |
| | Acetato di piombo o *Zucchero di saturno* . . | $=PbO,\bar{A}+3aq.$ |
| | Acetato di rame o *Verde eterno* . . . . . | $=CuO\ \bar{A}+aq.$ |
| | Acetato d'argento . . . . . | $=AgO,\bar{A}$ |
| | Acetato di mercurio . . . . . | $=Hg^2O,\bar{A}$ |
| Acetati basici. | Acetato sesquibasico di piombo . . . . . | $=3PbO,2\bar{A}$ |
| | Acetato tribasico di piombo. . . . . | $=3PbO,\bar{A}$ |
| | Acetato sesbasico di piombo . . . . . | $=6PbO,\bar{A}$ |
| | Acetato bibasico di rame o *Verde rame*. . . | $=2CuO,\bar{A}+7aq.$ |
| | Acetato sesquibasico di rame . . . . . | $=3CuO^2,2\bar{A}+6aq.$ |

*Acetato d'ossido d'etile* o *Etere acetico* $= C^4H^5O,C^4H^3O^3$:

Questo composto si ottiene in piccola quantità, distillando un miscuglio d'alcool e d' acido acetico e cobando ripetutamente il prodotto. L'aggiunta di una traccia d'acido solforico favorisce notabilmente la sua formazione.

Per ottenerlo in quantità considerevole, si distilla un miscuglio di 16 p. d'acetato di piombo anidro, 4 parti e $^1/_2$ d'alcool e 6 d'acido solforico concentrato, ovvero di 10 p. d'acetato di soda, 15 d' acido solforico concentrato e 6 d'alcool a o, 80. Al prodotto che ha distillato si aggiunge della calce finchè non manifesta più reazione acida, quindi si rettifica a bagno maria sopra un egual volume di cloruro di calcio. Si ottiene in questo modo una quantità d' etere acetico eguale al peso dell' alcool impiegato. Le ultime tracce d' alcool che può ritenere, gli si tolgono facendolo nuovamente digerire sul cloruro di calcio, decantandolo e sottoponendolo ad un' altra distillazione.

L'Etere Acetico può anche ottenersi distillando a bagno maria 6 p. di solfovinato di potassa ed una di acido acetico. In questo caso si forma del solfato acido di potassa e dell' etere acetico. Infatti

$$\begin{array}{lll} AeO, & KO2SO^3 & = \text{Solfovinato di potassa} \\ \overline{A}, & HO & \\ \hline AeO,\overline{A} & +HO,KO,2SO^3 & \\ \text{etere acetico} & \text{solfato acido di potassa} & \end{array}$$

L'Etere acetico è un liquido incoloro di odor grato rinfrescante, infiammabilissimo e brucia con fiamma giallo-pallido. La sua densità è di 0, 89 a 15°, bolle a 74° C.

È solubile in 7 parti d'acqua e in tutte le proporzioni nell'alcool e nell'etere; è decomposto dagli alcali con molta facilità.

*Acetato d'ossido di metile* $=C^2H^3O,C^4H^3O^3$. — Si ottiene distillando 2 p. d'idrato d'ossido di metile con una parte d'idrato d'acido acetico ed una parte d'acido solforico concentrato, ovvero distillando un acetato con un miscuglio d'acido solforico concentrato e spirito pirolegnoso. Il prodotto fatto digerire su del cloruro di calcio, si spoglia dell'alcool metilico che lo accompagna, e l'acetato d'ossido di metile si separa sotto forma di un liquido galleggiante.

Berzelius ha riscontrato in abbondanza questo composto nello spirito pirolegnoso bruto, da cui si può estrarre col processo seguente.

Si trattano i primi prodotti della distillazione dello spirito pirolegnoso bruto con dell'idrato di calce ben polverizzato, finchè questo si colora di giallo per l'assorbimento di un olio empireumatico particolare col quale si combina formando un composto insolubile; si filtra il liquido, e si purifica da un poco di detto composto di calce che tiene disciolto, versandovi una soluzione bollente di allume fino a perfetta neutralità. La calce e l'ammoniaca che possono trovarsi accidentalmente nel liquido si combinano all'acido solforico, e l'allumina si precipita trascinando seco la resina e il principio colorante che restavano disciolti. Sottoponendo allora il liquido alla distillazione, si ottiene un liquido incoloro, che si priva del suo odore empireumatico agitandolo in una boccia con un olio grasso e filtrandolo attraverso del carbone vegetabile poroso. Finalmente si concentra con delle successive distillazioni, e si pone in contatto con del cloruro di calcio che ne separa due strati, di cui il superiore è l'acetato d'ossido di metile. Per togliergli l'acido che può aver trascinato, si lascia in digestione per varj giorni su della calce viva.

È un liquido incoloro di odore etereo grato, di sapore abbruciante, più leggiero dell'acqua. Bolle a 58°, si mescola con due parti d'acqua, ed in tutte le proporzioni collo spirito pirolegnoso e l'alcool.

*Acetato d'ossido d'amile.* = $C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$. — Si ottiene distillando un miscuglio di due parti d'acetato di potassa, una parte d'alcool amilico ed una di acido solforico.

È un liquido incoloro, limpidissimo, volatile senza decomposizione, di odore etereo aromatico analogo a quello dell'etere acetico. Bolle a 125°, è più leggiero dell'acqua ed è decomposto dagli alcali.

Gli Acetati a base minerale più importanti sono quelli di potassa, di soda, di allumina, di ferro, di piombo e di rame.

*Acetato di potassa* o *Terra fogliata di tartaro* — Si prepara saturando dell'acido acetico concentrato o dell'aceto distillato con del carbonato di potassa puro; si evapora a secchezza avendo cura di aggiungere un leggiero eccesso di acido acetico.

L'Acetato di potassa cristallizza difficilmente, forma talvolta dei prismi e dei lunghi aghi sottili e confusi. È solubilissimo nell'acqua; attirà l'umidità atmosferica e cade in deliquescenza.

*Acetato di soda* o *Terra fogliata minerale.* — Si ottiene nello stesso modo del precedente, saturando l'acido acetico con del carbonato di soda.

Cristallizza in prismi obliqui a base romba o in aghi allungati, ha un sapor fresco salato assai grato; all'aria cade in efflorescenza. Si scioglie in 3 p. d'acqua fredda, nel suo proprio peso d'acqua bollente, e in 5 p. d'alcool.

*Acetato d'allumina.* — Questo sale è molto impiegato in tintura. Si ottiene precipitando una soluzione d'acetato di barite con una soluzione di solfato d'allumina: l'acetato d'allumina resta disciolto.

Non è cristallizzabile; la sua soluzione

evaporata nel vuoto si rappiglia in massa gommosa.

*Acetato di ferro* =FeO,A. — Si prepara sciogliendo il metallo o il suo solfuro nell'acido acetico. Cristallizza in piccoli prismi di color verde che si alterano prontamente all'aria.

S'impiega come mordente della tintura in nero, un miscuglio degli acetati di protossido e di perossido di ferro, che si prepara sciogliendo del vecchio ferrame nell'acido pirolegnoso bruto in contatto dell'aria.

*Acetati di piombo.*

*Acetato neutro.* PbO,$\bar{A}$+3aq. — Questo sale si trova in commercio allo stato puro e perfettamente cristallizzato. Si prepara ordinariamente sciogliendo il litargirio nell'acido acetico della distillazione delle legna.

Cristallizza in prismi dritti romboidali, possiede un sapor dolce astringente ed è solubilissimo nell'acqua. È efflorescente, ed è in parte decomposto dallo acido carbonico dell'aria. Disseccato nel vuoto alla temperatura ordinaria perde tutta l'acqua di cristallizzazione.

L'*Acetato di piombo tribasico.* 3PbO,$\bar{A}$. — Si ottiene facendo digerire l'ossido di piombo in una soluzione di sal neutro finchè questa non è divenuta perfettamente alcalina. Così preparato questo sale non cristallizza, ma può essere disseccato in modo da fargli perdere tutta l'acqua. È solubilissimo nell'acqua, ma dev'essere disciolto nell'acqua distillata, giacchè l'acqua ordinaria contiene dell'acido carbonico e dei sali che precipitano l'ossido di piombo.

L'*Acetato di piombo sesquibasico* = 3PbO,2A+2aq.

È stato ottenuto da Payen aggiungendo 3 equivalenti d'acetato neutro ad una soluzione bollente d'un equivalente di acetato tribasico. Questo sale si produce anche quando si scalda in una storta o in una capsula di porcellana dell'acetato di piombo anidro fino a fargli prendere l'aspetto di una massa porosa. L'acetato sesquibasico si forma allora per la decomposizione di 3 equiv. di acetato di piombo neutro, dai quali si separano gli elementi d'un equivalente d'acido acetico sotto la forma di acido carbonico e d'acetone (Matteucci e Woehler). Questo sal basico è solubilissimo, e cristallizza in lamine perlacee.

*L'acetato sesbasico di piombo*, 3PbO,$\bar{A}$ si ottiene lasciando cadere goccia a goccia una soluzione di sal neutro o d'acetato di piombo tribasico nell'ammoniaca in eccesso. È un precipitato bianco che esaminato al microscopio ha un aspetto cristallino. Contiene un po' d'acqua, che perde quando si dissecca nel vuoto.

*Acetati di rame.*

*L'acetato neutro* o *verde eterno* si ottiene sciogliendo l'ossido di rame nell'acido acetico. Forma de'bei cristalli di color verde cupo, che contengono un equiv. d'acqua e che perdono la loro trasparenza all'aria; essi sono solubili in cinque volte il loro peso d'acqua bollente. Il sale si deposita da una soluzione acida al di sotto di 5° C sotto forma di cristalli azzurri contenenti 5HO. Gli acetati di rame e di potassa si uniscono equivalente a equivalente, e formano dei cristalli azzurri di un sal doppio che contiene 8 equiv. d'acqua di cristallizzazione.

Il *Verde-Rame* è un sotto acetato di rame. Si prepara ammonticchiando delle lamine di rame sopra delle vinacce in fermentazione, o su dei panni bagnati d'aceto.

Quella specie di verderame di colore azzurro pallido che si presenta sotto la forma di piccole lamine cristalline, è un composto definito d'un equivalente d'acido acetico, due d'ossido di rame e sei d'acqua

Le specie verdi sono dei miscugli degli acetati sesquibasico e tribasico coll'acetato bibasico precedente.

L'acqua separa da esse l'*Acetato sesquibasico*, e lo restituisce coll'evaporazione qualche volta sotto la forma di massa amorfa e talvolta in grani cristallini di colore azzurro pallido. La sua composizione è espressa dalla formola 3CuO,2$\bar{A}$,6aq. perde tre equiv. d'acqua a 100°.

L'*Acetato tribasico* è il residuo insolubile che rimane dopo avere separato il sesquiacetato dal verde rame Esso si presenta sotto la forma di una polvere di color verde chiaro.

Digitized by Google

Esposto a 100° non perde di peso. La sua formola è $6CuO;2\bar{A},3aq$.

L'acetato di rame si combina anche alla calce e a varj sali.

Il sale doppio che formano *l'Acetato* e *l'Arsenito di rame* è una polvere cristallina d'un verde splendentissimo, che è impiegata in pittura sotto il nome di *Verde di Schweinfurth*. Si ottiene mescolando delle soluzioni bollenti di parti eguali di acido arsenioso e d'acetato neutro di rame, aggiungendo al miscuglio il suo proprio volume d'acqua fredda e lasciando il tutto in riposo durante varj giorni. È una sostanza molto velenosa. Dietro le analisi di Ehrmann la sua formola è

$$CuO,\bar{A}+3(CuO,AsO^3)$$

**Idruro d'Acetile.** $C^4H^3+H$.

*Gas olefico, Eterene, Idrogeno bicarbonato.* — Questo corpo si produce costantemente nella decomposizione dell'alcool, per mezzo di un grande eccesso d'acido solforico e del calore.

L'analisi dimostra che è composto di equiv. eguali di carbono e idrogeno. Si distingue dalle combinazioni analoghe per la proprietà di combinarsi sia ai corpi semplici che ai composti. Gli è stato dato il nome di Gas olefico a motivo del composto oleoso che forma col cloro. (Liquore degli Olandesi)

I fenomeni chimici che presenta il Gas Olefico lo fanno considerare come un composto d'acetile e d'idrogeno. Esso fornisce diverse combinazioni, che non possono ottenersi con altri carburi d'idrogeno gli elementi dei quali sono nello stesso rapporto.

Si prepara scaldando in un palloncino una parte di alcool e sei d'acido solforico concentrato. Si sviluppa prima dell'etere, del solfato doppio d'ossido di etile e d'eterole, infine un miscuglio di volumi eguali di acido solforoso e gas olefico. Allora la massa annerisce prendendo una consistenza gelatinosa. Per purificare l'idrogeno bicarbonato, si fa passare prima attraverso del latte di calce che assorbe l'acido solforoso, quindi attraverso dell'acido solforico che assorbe l'acqua, e i vapori d'etere e d'alcool.

Allo stato puro l'idruro di acetile è un gas invisibile, infiammabile, che brucia con fiamma bianca. È poco solubile nei dissolventi; il calor rosso lo decompone in carbone e idrogeno protocarbonato o *Gas delle Paludi* ($C^2H^4$)

Un'eccesso di zolfo lo decompone al calor rosso in solfuro di carbono e acido solfidrico. L'acido solforico anidro vi si combina, formando un composto che si altera in contatto dell'acqua. In contatto del cloro-gassoso, il gas olefico si trasforma in un liquido oleoso etereo, detto liquore degli Olandesi, che è un cloridrato di cloruro di acetile. ($C^4H^3Ch+HCh$)

Alcuni chimici lo considerano semplicemente come un cloruro d'idrogeno bicarbonato della seguente composizione $C^4H^4Ch^2$

**Eterole.** = $C^4H^4$. — *Olio di vino leggiero.* — Serullas considera questo composto come un isomero del gas olefico.

Esso esiste combinato all'acido solforico e all'ossido d'etile, in un prodotto che accompagna ordinariamente la formazione dell'etere solforico, conosciuto da lungo tempo sotto i nomi *d'olio dolce di vino e d'olio di vino pesante*, e si ottiene scaldando leggermente questo composto con dell'acqua. Si lava il prodotto che se ne separa con dell'acqua pura, finchè non manifesta più reazione acida, e quindi gli si toglie l'acqua per mezzo del cloruro di calcio.

L'Eterole è un liquido incoloro, oleoso, del peso specifico di 0,917. Bolle a 280° e si solidifica a — 35; è pochissimo solubile nell'alcool allungato, solubilissimo nell'alcool assoluto e nell'etere, si mescola in tutte le proporzioni all'acido solforico concentrato, e se ne separa inalterato per l'aggiunta dell'acqua.

Sottoposto all'azione di una bassa temperatura, deposita dei cristalli che possono essere separati, versando il liquido in cui si sono formati su di un filtro, e lasciandoli sgocciolare. Ridisciogliendoli nell'etere, e lasciando evaporare la soluzione all'aria libera, si ottengono perfettamente puri. Serullas li ha distinti col nome di

**Eterina:** hanno la stessa composizione dell'Eterole.

L'Eterina cristallizza in prismi allungati risplendenti, semitrasparenti, inodori, friabili, che scricchiolano sotto i denti. Si fonde a 110° spandendo un leggiero odore aromatico, bolle a 260°. È solubile nell'alcool e nell'etere, ma insolubile nell'acqua.

Digitized by Google

## *Composti e Derivati dell'Eterole e del Gas Olefico.*

**Solfato doppio d'ossido d'etile e d'eterole o Olio di vino pesante.** $=C^4H^4,C^4H^5O,2SO^3$.

Questo composto si forma per la decomposizione del solfato neutro d'ossido d'etile, che come abbiamo detto non può esistere isolato. Perciò si ottiene ogni qualvolta l'etere è posto in contatto dell'acido solforico anidro, sia direttamente che indirettamente. Quando si satura dell'etere anidro con dell'acido solforico anidro, l'etere si decompone immediatamente in alcooi, che si separa, ed in un composto d'ossido d'etile e d'eterole. Allora l'acido solforico reagisce in parte sullo alcool formatosi costituendo dell'acido solfovinico, e in parte si combina al nuovo composto d'ossido d'etile e d'eterole. Ecco come si opera la reazione: quattro eq. d'acido solforico e tre equiv. di etere si decompongono in un equiv. di bisolfato d'ossido di etile ed uno di solfato doppio di ossido di etile e d eterole. Infatti.

| | |
|---|---|
| 4 eq. d'acido solforico anidro. $=S^4O^{12}$ | $S^2O^6, C^4H^6O^2$=Bisolfato d'ossido di etile. |
| 3 eq. d'ossido d'etile . . . $= O^3C^{12}H^{15}$ | $S^2O^6, C^8H^9O$ =Solfato doppio di oss. d'etile e d'eterole. |

$$S^4O^{15}C^{12}H^{15}=S^4O^{12},C^{12}H^{15}O^3$$

Aggiungendo dell'acqua al miscuglio, l'etere in eccesso si separa, tenendo disciolto l'olio di vino pesante, che può isolarsi coll'evaporazione dell'etere.

L'Olio di vino pesante può anche ottenersi, distillando, ad una temperatura che non oltrepassi 280°, dei solfovinato di potassa o di calce ben disseccati.

In questa reazione, la produzione del solfato doppio d'ossido di etile è accompagnata da sviluppo d'alcool, d'acido solforoso, e di gas olefico, e da un residuo di solfato e di carbone. Questi prodotti si formano in virtù di due decomposizioni simultanee. Infatti, due equivalenti di solfovinato di calce contengono gli elementi di un equiv. di solfato doppio d'ossido d'etile e d'eterole, di uno di acqua, e di due di solfato di calce; e quattro equiv. dello stesso composto quelli di quattro equ. d'acido solforoso, uno d'alcooi, due di gas olefico, quattro di acqua, due di carbone, e quattro di solfato di calce.

| | |
|---|---|
| Solfato doppio d'ossido d'etile e d'eterole. $=S^2O^7C^8H^9$ | $S^4O^{16}C^8H^{10}Ca^2$. = 2 eq. di solfovinato di calce. $2(CaO,C^4H^5O,2SO^3)$ |
| 4 equiv. d'acqua . . . . . , $= O\ H$ | |
| 2 equiv. di solfato di calce . . . . . $=S^2O^8\ Ca^2$ | |

| | |
|---|---|
| 4 equiv. d'acido solforoso . . . . . $=S^4O^8$ | $S^8O,^{32}C^{16}H^{32}Ca^4$.= 4 equiv. di solfovinato di calce $4\ (CaO,^4H^5O,2SO^3)$ |
| 4 equiv. d'alcool . . . . . $= O^2C^4H^6$ | |
| 2 equiv. di gas olefico . . . . . $= C^8H^8$ | |
| 6 equiv. di acqua. . . . . $= O^6\ H^6$ | |
| 4 equiv. di carbone . . . . . $= C^4$ | |
| 4 equiv. di solfato di calce. . . . . $=S^4O^{16}\ Ca^4$ | |

Quando si mescola al sale precedente, prima di distillarlo, una base fissa come la barite o la calce, si previene una di queste decomposizioni; non si forma allora che del solfato doppio di ossido di etile e d'eterole, del solfato di calce e dell'alcool.

Tre equiv. di solfato doppio d'ossido di etile e di calce mescolati ad un equivalente di calce caustica forniscono.

1 equiv. di Olio di vino pesante = $C^2H^3O, S^3O^6$
1 equiv. d'Alcool. . . . . = $C^4H^6O^2$
4 equiv. di Solfato di calce . = $S^4O^{12}4CaO$

$C^{10}H^{15}O^5,6SO^3,4CaO$

L'Olio di vino pesante si ottiene ordinariamente, distillando ad una temperatura che non oltrepassi i 280° un miscuglio di pesi eguali di calce viva e di solfato d'ossido d'etile e di potassa o di calce. Si purifica il prodotto dall'alcool che trascina seco, evaporandolo nel vuoto su dell'acido solforico.

È un liquido oleoso, incoloro, più pesante dell'acqua, il suo peso specifico essendo di 1,133. Possiede un'odore aromatico ed un sapor fresco; è senza reazione sui colori vegetabili, bolle a 280° e distilla inalterato, è solubile nell'alcool e nell'etere. Posto in contatto dell'acqua o degli alcali, si decompone in eterole e bisolfato d'ossido d'etile.

**Acido Isetionico** $=C^4H^5O^2,S^2O^5$. — Regnault ha osservato, che l'acido solforico anidro assorbe una grande quantità di gas olefico senza carbonizzarsi e senza sviluppo d'acido solforoso, e che la combinazione cristallina che ne resulta posta in contatto dell'acqua, dà luogo alla formazione di un acido che si combina alla barite formando un sale solubile. È desso l'acido Isetionico, che ha la stessa composizione elementare del solfato acido di ossido di etile ($C^4H^6O^2,S^2O^6$), ma una diversa disposizione molecolare, in quanto che dalle sue reazioni resulta che contiene dell'acido iposolforico invece d'acido solforico. Infatti facendo fondere un isetionato con un'alcali caustico, si sviluppa dell'idrogeno, e si ha un residuo di carbonato, di ossalato, di solfato, e di solfito a base alcalina.

La combinazione cristallina di Regnault contiene gli elementi di 2 equivalenti d'acido solforico anidro e di un carburo d'idrogeno della stessa composizione del gas olefico; ma dal modo col quale gli idrati alcalini vi agiscono resulta, che anch'essa non contiene dell'acido solforico, ma dell'acido iposolforico, e la sua costituzione dev'essere espressa dalla formola

$$C^4H^4O,S^2O^5$$

Alcuni chimici la distinguono col nome di *Acido Solfoacetilico* perchè si combina con grande avidità all'ammoniaca gassosa, e la considerano come un composto idrato d'acetile e d'acido iposolforico

$$(C^4H^3,S^2O^5+HO)$$

Posta in contatto dell'acqua, ne assimila due equivalenti, uno dei quali non può essere rimpiazzato dalle basi.

$C^4H^4O,S^2O^5$ = Combinazione di Regnault
$HO+\ H\ O$ = 2 eq. d'acqua

$HO,\ C^4H^5O^2,S^2O^5$ = Acido Isetionico

L'acido Isetionico può anche ottenersi saturando dell'etere anidro con acido solforico anidro. Aggiungendo dell'acqua al miscuglio, se ne separa l'etere in eccesso carico d'olio di vino pesante; la soluzione scaldata fino all'ebullizione abbandona prima dell'etere, poi molto alcool e non contiene infine che dell'acido solforico e dell'acido isetionico.

L'acido solforico anidro decompone l'etere in acqua e solfato doppio d'ossido d'etile e d'eterole. L'acqua si combina all'acido solforico, e l'idrato prodotto forma con un'altra porzione d'etere del bisolfato d'ossido d'etile. L'ossido di etile di questo composto si scinde, sotto l'influenza di un eccesso di acido, in acqua ed eterole, e questo idrogeno carbonato si combina a dell'acido solforico formando il composto di Regnault, il quale in contatto dell'acqua si trasforma in acido Isetionico.

Volendo ottere dell'acido Isetionico libero, si decompone con precauzione una soluzione d'Isetionato di barite con acido

solforico allungato, e si evapora il liquido filtrato prima a dolce calore, quindi nel vuoto su dell'acido solforico.

Si forma allora un liquido viscoso di sapore acidissimo, molto solubile nello alcool e nell'etere, che si decompone ed annerisce al di sopra di 150°.

**Acido etionico.** Quest'acido è stato ottenuto da Magnus, trattando a freddo dell'alcool con acido solforico anidro. Saturando il liquido con del carbonato di barite si ha un precipitato di solfato di barite, e l'etionato di questa base resta disciolto. La soluzione dell'etionato di barite evaporata fino a consistenza siropposa e quindi mescolata all'alcool, si rappiglia in poltiglia cristallina.

Da questo sale può estrarsi l'acido Etionico, operando come per l'estrazione dell'acido isetionico.

L'acido Etionico è poco stabile; la sua soluzione fatta bollire fornisce dell'alcool dell'acido solforico e dell'acido isetionico. Perciò è considerato come un miscuglio di bisolfato d'ossido di etile e d'acido isetionico.

È facile spiegare la sua formazione: infatti, l'acido solforico anidro agendo sull'alcool forma prima del bisolfato d'ossido d'etile idrato; un'eccesso dello stesso acido agendo sull'ossido d'etile gli toglie dell'acqua e lo trasforma in un idrogeno carbonato della stessa composizione del gas olefico, il quale reagendo su i due equiv. acido solforico idrato che erano combinati all'ossido di etile, forma dell'acqua e dell'acido isetionico.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Etirole. | $C^4H^4$ | $C^4H^5O^2S^2O^5$ = | Acido Isetionico |
| 2 eq. di $SO^3$ idrato. | $S^2O^6H^2O^4$ | H O | Acqua |
| | $C^4H^6S^2O^8$ = | $C^4H^5O^2S^2$ | |

L'acido isetionico formato si combina ad un equiv. di bisolfato d'ossido d'etile rimasto libero, e costituisce l'acido etionico.

**Cloruro di acetile.** $=C^4H^3Ch$. — Esponendo il liquore degli Olandesi per varj giorni consecutivi all'azione di una soluzione alcoolica di potassa e ad una bassa temperatura, l'acido cloridrico del cloridrato di cloruro di acetile si decompone colla potassa in acqua e cloruro di potassio. Questo sale si deposita in forma cristallina; il cloruro d'acetile resta nel liquido, e se ne separa in forma di gas sotto l'influenza di un dolce calore. Per toglierli l'acqua e i vapori alcoolici che seco trascina, si fa passare attraverso l'acido solforico.

Il Cloruro di acetile è gassoso all'ordinaria temperatura, il suo odore somiglia quello dell'aglio; s'infiamma e brucia con fiamma rossa circondata di verde. A—17 si condensa in un liquido limpido.

**Percloruro di acetile** = $C^4H^3,Ch^3$.

*Etere idroclorico bicloruro di Regnault.*

Questo composto è stato ottenuto da Regnault, facendo agire del gas cloro sul cloruro di etile sotto l'influenza dei raggi solari. L'azione è molto viva ed accompagnata da sviluppo d'acido idroclorico. Il cloro si sostituisce equivalente ad equivalente all'idrogeno dell'etile; perciò prima di ottenere il percloruro di acetile si forma un altro composto della composizione seguente

$$C^4H^4Ch^2$$

che Regnault è giunto a separare e che ha distinto col nome di

*Etere cloridrico monoclorurato.* — È desso un liquido fluidissimo di odore grato ed etereo, di sapore zuccherino ed abbruciante. Bolle a 64°. La sua composizione non differisce da quella dell'aldeide che per contenere del cloro invece d'ossigeno.—Infatti

$C^4H^4O^2$ =Aldeide
$C^4H^4Ch^2$=Etere cloridrico monoclorurato.

Seguitando a fare agire il gas cloro su questo composto, si trasforma ben presto in percloruro di acetile, che bolle a 75° e corrisponde per la composizione all'acido acetico.

$C^4H^4O^4$ =Acido acetico
$C^4H^3Ch^3$=Percloruro di acetile.

## *Derivati dell' azione del Cloro sul Percloruro d'acetile.*

Prolungando l'azione del cloro sul percloruro di acetile, si ottengono successivamente altri composti distinti, nei quali la quantità di cloro va aumentando col diminuire dell' idrogeno, ed in fine si giunge ad un composto in cui tutto l'idrogeno è sostituito dal cloro.— Regnault ha potuto separare queste varie combinazioni, e le ha distinte con dei nomi particolari. Sono le seguenti

l' **Etere idroclorico tricloruato.** $C^4H^2Ch^4$, che bolle a 102°;

l' **Etere idroclorico percloruato.** $C^4H\,Ch^5$, che bolle a 146°;

il **Cloruro di carbono** solido di Faraday $C^4Ch^6$, che è il prodotto estremo dell'azione del cloro sul cloruro di etile.

La serie delle indicate trasformazioni può formularsi nel modo seguente

$C^4H^5Ch$ =Cloruro di etile
$C^4H^4Ch^2$=Etere cloridrico monoclorurato
$C^4H^3Ch^3$=Percloruro d'acetile
$C^4H^2Ch^4$=Etere cloridrico triclorurato
$C^4H\,Ch^5$=Etere » perclorurato
$C^4H^4$ =Cloruro di carbono.

**Bromuro di acetile.**=$C^4H^3Br$.

Questo composto è stato scoperto come il precedente da Regnault. La sua preparazione è la stessa, rimpiazzando il cloridrato di cloruro di acetile colla combinazione corrispondente di bromo.

Il Bromuro di acetile è pure gassoso all'ordinaria temperatura, il suo odore e le sue proprietà sono analoghe a quelle del cloruro di acetile; si può conservare allo stato liquido ad una bassa temperatura.

**Ossicloruro di acetile.** = $C^4H^3,Ch^2O$.

La composizione di questo composto corrisponde a quella dell'acido acetico, e non ne differisce che per due equiv. di cloro che hanno preso il posto di due eq. di ossigeno.

L'Ossicloruro di acetile si ottiene saturando l'etere anidro di gas cloro secco, raffreddando il miscuglio sul principio dell'operazione, e scaldandolo leggiermente verso la fine: ha luogo un abbondante sviluppo d'acido cloridrico, ed il prodotto finale consiste in un liquido oleoso incoloro, che è il composto in questione. Si purifica facendolo soggiornare su dell' acqua che dev' essere cambiata di tempo in tempo, quindi separandolo da questo liquido, e disseccandolo nel vuoto su della calce viva.

La formazione di questo corpo è analoga a quella dell'acido acetico per l' azione dell' ossigeno atmosferico sull'ossido d'etile dell'alcool, colla differenza che l'azione dell'ossigeno è rimpiazzata in questo caso da quella del cloro. Come nell'acido acetico due equiv. di ossigeno si sostituiscono a due equiv. d' idrogeno dell'ossido di etile, nell'ossicloruro di acetile la stessa sostituzione è operata da due equiv. di cloro. Infatti

$C^4H^5,O$ =Ossido di etile
$C^4H^3Ch^2:O$=Ossicloruro di acetile
$C^4H^3O^2,O$ =Acido acetico

L'Ossicloruro di acetile è un liquido incoloro, pesante, oleoso, senz'azione sui colori vegetabili, possiede un odore particolare alquanto simile a quello del finocchio. Bolle a 140° e si decompone. L'acqua lo decompone parimente in acido cloridrico ed acido acetico; questa decomposizione accade istantaneamente sotto l' influenza di un ossido alcalino.

**Cloridrato di Cloruro di Acetile o Liquore degli Olandesi.** = $C^4H^3Ch,HCh$. — Questo corpo che si produce per l' azione del Gas cloro sul gas olefico, è stato scoperto da quattro chimici olandesi, d'onde il nome che lo distingue.

Il metodo ordinario di prepararlo consiste nel far giungere contemporaneamente in un pallone del gas olefico e del cloro gassoso omido, ma si può ottenere più facilmente facendo traversare da una corrente di gas olefico il percloruro d' antimonio. Distillando il prodotto dopo che l'assorbimento è cessato, si ottiene l'idroclorato di cloruro di acetile.

Ottenuto con questi due metodi l'idroclorato di cloruro d'acetile non è puro.

Si pucifica distillandolo sull'acqua a bagno maria, e privandolo quindi dall' umidità che ritiene, coll'agitacio su dell'acido solfocico concentrato, e distillandolo nuovamente a bagno maria. Si cipete quest'operazione finchè l'acido solfocico che rimane nella storta non annecisce più, e finchè la distillazione è accompagnata da sviluppo di acido cloridrico. Infine si ottiene perfettamente puro, lavandolo con acqua e abbandonandolo a se stesso su del cloruro di calcio.

Il Liquore degli Olandesi è un liquido incoloro fluidissimo, di odore gcato ed etereo, di sapore dolciastro, entra in ebullizione a 82°. Non è alterato dal semplice contatto dell' acido solforico, nè dalla distillazione sull'idrato di potassa. È infiammabile, e brucia con fiamma chiara e fuliginosa, verde sui margini. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere. Una soluzione alcoolica di potassa lo decompone a poco a poco in clocuro di potassio e cloruro d'acetile· questa decomposizione dimostra che non è costituito, come alcuni hanno supposto di un equiv. d'idruro d'acetile e due di cloro, ma invece da un equiv. di cloruco d'acetile ed uno di acido cloridrico. Infatti quest'ultimo in contatto della potassa si decompone in acqua e cloruro di potassio, mentice il cloruro di acetile rimane libero.

L'Idroclorato di cloruco d'acetile è isomero coll'etere idroclorico monoclorurato di Regnault ($C^4H^4Ch^2$). Questi due composti hanno la stessa composizione elementare; ma differiscono per molte proprietà: il pcimo bolle a 85° mentre l'altro bolle a 64°; i loro pesi specifici sono molto diversi, e infine il composto di Regnault non subisce alcuna alterazione sotto l'influenza d'una soluzione alcoolica di potassa.

Il Liquore degli Olandesi sottoposto alla azione prolungata del cloco, si converte come il suo isomeco in cloruro di carbono.

**Bromidrato di bromuro d'acetile.** = $C^4H^3Br,HBr$. — Si ottiene facendo passace una corrente di gas olefico attravecso il bromo, fintantochè questo ne assorbe. Il prodotto si purifica nello stesso modo che il liquore degli Olandesi.

È desso un liquido incoloro, di odore etereo e grato, di sapor fresco, dolciastro, più del doppio pesante dell' acqua, bolle a 129, e a 17° si rappiglia in una massa cristallina analoga alla canfora. Le sue proprietà chimiche sono esattamente le stesse di quelle del composto coccispondente di cloro; solo non si trasforma in bromuro di carbono per l'azione prolungata di un eccesso di bromo.

**Idriodato d'Ioduro di Acetile.** = $C^4H^3I,HI$. — Regnault ottiene questo composto, scaldando dell'iodio in un recipiente fino a 50° o 60°, e quindi introducendovi dell'idruro d'acetile finchè l'iodio non s'è trasformato in un cocpo polveculento, giallo o bianco. Si toglie l' eccesso dell'iodio lavando la massa con una soluzione di potassa caustica. Allo stato puro la combinazione è incolora, di odore eteceo penetrante, più pesa dell' acido solforico concentrato. Si fonde a 78°, e si rappiglia col raffreddamento in una massa giallastra composta di aghi. Scaldata nell'aria o nel vuoto si decompone abbandonando dell'iodio; in una corrente di gas olefico si sublima inalterata in aghi bianchi. È insolubile nell'acqua, ma solubile nello alcool e nell' etece. L' acido solforico la decompone a caldo, ma a fceddo non l'altera; il cloro ed il bromo la convertono in cloruro e bromnco d'iodio ed in combinazioni corcispondenti di cloro o di bromo coll'idruro di acetile.

Una soluzione alcoolica di potassa la decompone col ciscaldamento, producendo ioduro di potassio e ioduro d'acetile.

## *Derivati dell' Acetile.*

### I. Per l'azione del Cloro sui composti di Etile e di Acetile.

**Clorale** = $C^4HCH^3O^2 = C^4Ch^3O + HO$

Facendo passace pec lungo tempo una corrente di gas cloro secco attraverso dell'alcool assoluto, questo cede al cloro due equiv. d'idrogeno per formare dell' acido clocidrico, ed altri tce suoi equiv. d' idrogeno sono sostituiti da tre equiv. di cloro, di modo che ne resulta un corpo avente la composizione dell' aldeide (idrato d'ossido di acetile) in cui l'idrogeno dell'ossido di acetile è rimpiazzato dal cloro, ed è questo il Clorale. Infatti

$C^4H^5O + HO$=Aldeide
$C^4Ch^5O + HO$=Cloraie

Nell'azione del cloro sull'alcool è da osservarsi che essa esercitasi solo sull'idrogeno del radicale etile, mentre l'acqua d'idratazione rimane inalterata. Vedremo questo fatto ripetersi in moltissime altre reazioni del cloro sui composti organici, e così servirci di riprova della loro costituzione. I saggi aventi per iscopo la trasformazione dell'aldeide in cloraie sono sempre riusciti infruttuosi, atteso la estrema facilità colla quale l'aldeide si decompone in altri prodotti clorati. Anche l'alcool allungato è in questo caso. Non v'ha che l'alcool perfettamente anidro che somministri il cloraie puro. Il cloro da cui si fa traversare, dev'essere disseccato attraverso al cloruro di calcio o all'acido solforico concentrato; l'alcool dev'essere contenuto in un pallone, e scaldato verso la fine dell'operazione per discacciarne l'acido cloridrico ed il cloro in eccesso. Per dare idea della eccessiva durata di questa preparazione quando si pratica su delle quantità d'alcool assai considerevoli, basterà dire che sono necessarie dodici ore di continuo passaggio di cloro per convertire in cloraie solo duecento grammi d'alcool. Se ne riconosce il termine, al cessare dello sviluppo de' vapori di acido cloridrico nel passaggio del cloro attraverso il liquido bollente. Rimane allora un liquido oleoso e pesante, che spesso si rappiglia col raffreddamento in massa cristallina.

Si purifica mescolandolo a due o tre volte il suo volume d'acido solforico concentrato, e distillando il miscuglio a dolce calore. Il Cloraie si volatilizza beniosto e si condensa nel pallone annesso; quivi raccolto, si fa bollire fintantochè il suo punto d'ebullizione non si fissa a 95°. Allora s'introduce in una piccola storta e si distilla a bagno maria su della calce polverizzata e calcinata di fresco. Il prodotto che se ne ottiene è del cloraie puro. Nella purificazione del cloraie, l'acido solforico ha per iscopo di toglierli l'acqua e l'alcool, ovvero di trasformare questo ultimo in etere; coll'ebullizione del cloraie dopo il trattamento dell'acido solforico, se ne sviluppa l'acido cloridrico e l'etere formatosi; infine colla rettificazione sulla calce si finisce di spogliarlo da ogni traccia d'acido cloridrico.

Il Cloraie è un liquido oleoso assai fluido, incoloro, grasso al tatto, di odore spiacevole, penetrante, capace di provocare le lacrime, di sapore prima grasso quindi caustico, versato sulla carta vi produce una macchia che sparisce ben presto. È più pesante dell'acqua, entra in ebullizione a 94° e distilla senza alterarsi. I suoi vapori fatti passare su della calce o della barite leggermente scaldati, producono l'incandescenza di queste sostanze, e si decompongono producendo ossido di carbono, depositando del carbone, e trasformando gli ossidi in cloruri metallici.

Il Cloraie si scioglie nell'alcool e nell'etere, e coll'ajuto del calore scioglie lo zolfo, il fosforo e l'iodio.

**Idrato di cloraie** $C^4Ch^5O,2HO$ — Dumas lo considera costituito da un equiv. di cloraie e due di acqua.

Il cloraie in contatto di una piccola quantità d'acqua vi si combina immediatamente coll'agitazione, sviluppando del calore. Dopo pochi istanti la combinazione si rappiglia in una massa cristallina incolora, semi-trasparente, formata di aghi che si ridisciolgono in una maggiore quantità d'acqua. Evaporando questa soluzione nel vuoto su dell'acido solforico, si ottiene lo idrato di cloraie in bei cristalli romboedrici.

**Cloraie insolubile** — Il cloraie a guisa dell'aldeide non si può conservare inalterato; esso trasformasi a poco per volta in una massa simile a della porcellana, che ha ricevuto il nome di Cloraie insolubile. Questa trasformazione si opera tanto nei recipienti chiusi ermeticamente quanto nei recipienti aperti, e non è accompagnata dal minimo sviluppo di gas. Di più, l'analisi vi riscontra la stessa quantità di elementi del cloraie; perciò dobbiamo considerarlo come un isomero di questo corpo.

Si distingue anche col nome di Cloraie insolubile, una massa solida e bianca che si forma per l'alterazione che subisce il cloraie in contatto dell'acido solforico. Se si raccoglie questa sostanza, e si purifica lavandola con acqua calda, dopo averla ben triturata, e quindi si asciuga e si dissecca, si ottiene una polvere bianca, grassa al tatto di odore etereo, quasi affatto in-

solubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere. Distillato coll'acido solforico somministra un liquido dotato di tutte le proprietà del clorale; scaldato fra 150° e 200° si volatilizza senza decomporsi, e si sublima in aghi simili a quelli del clorale idrato. Dumas lo considera come formato di tre equiv. di clorale che abbiano perduto un equiv. d'acido cloridrico ed acquistato due equiv. d'acqua. Perciò gli assegna la formola $C^{12}H^4Ch^6O^7$.

**Acido Cloroacetico**=$HO,C^4Ch^3O^3$ Quest'acido è stato scoperto da Dumas. Si produce nell'azione del cloro sull'acido acetico idrato: l'idrogeno dell'acido è rimpiazzato dal suo equivalente di cloro, mentre l'acqua d'idrato dell'acido acetico rimane nella nuova combinazione. L'acido Cloroacetico può riguardarsi composto di clorale e di due equivalenti d'ossigeno. Infatti

1 eq. di Clorale $=C^4Ch^3O+HO$
2 eq. di Ossigeno= $O^2$

$C^4Ch^3O^3,HO$=Acido Cloroacetico.

Da ciò apparisce, che fra l'acido Cloroacetico ed il clorale v'ha la stessa relazione che fra l'acido acetico e l'aldeide, e si può anche supporre che nei primi due composti esista un radicale comune $C^4Ch^3$ corrispondente all'acetile, in cui il cloro faccia le veci dell'idrogeno. Questo radicale può distinguersi col nome di *Cloro-acetile*.

L'acido Cloro acetico si ottiene esponendo dell'acido acetico cristallizzabile all'azione del cloro secco, in recipienti di vetro posti sotto l'influenza diretta dei raggi del sole. Dopo 24 ore si trovano le pareti dei recipienti tappezzate di piccoli cristalli aggruppati in forma di vegetazioni; allora si stappano i vasi per farne uscire i gas carbonico, cloridrico e clorocarbonico che si sono formati, e vi si versa un po'd'acqua, in modo da ottenere una soluzione molto concentrata di acido cloro-acetico. Questa dev'essere depurata dagli acidi ossalico, cloridrico ed acetico che la imbrattano, e a quest'effetto si pone nel vuoto della macchina pneumatica ove l'acido ossalico non tarda a cristallizzare. Si separa l'acqua madre e si distilla su dell'acido fosforico anidro: questo ritiene l'acqua e decompone l'acido ossalico rimasto; l'acido acetico distilla il primo, quindi l'acido cloro-acetico. Questo nel raffreddarsi cristallizza; onde per terminare di spogliarlo dall'acido acetico, basta raccogliere i suoi cristalli ed asciugarli fra della carta sugante.

L'acido Cloro-acetico cristallizza in lamine romboedriche o in aghi incolori, possiede un'odore debole ed un sapore aspro e caustico, attira avidamente l'umidità dell'atmosfera e cade in deliquescenza. Posto sulla lingua vi produce una macchia bianca, ed è capace di disorganizzare la pelle. Il suo vapore è irritante e soffocante, la sua soluzione arrossa il tornasole. Si fonde a 45°, entra in ebullizione a 195°.

L'acido Cloro-acetico combinandosi alle basi perde l'acqua d'idratazione, che è rimpiazzata da un equivalente d'ossido metallico. I Cloro-acetati sono tutti solubili, ed hanno molta analogia cogli acetati.

**Ossicloruro di Cloro-acetile.** $=C^4Ch^3O=C^4H^3,Ch^3O$. — Esponendo dell'etere affatto privo di acqua e d'alcool all'azione del cloro, entro un pallone di vetro, alla luce diretta del sole, il recipiente si riempie bentosto di una grande quantità di pagliette cristalline di odore ingrato e penetrante, le quali ottengonsi pure sciogliendole nell'alcool e facendole cristallizzare dalla soluzione. Esse costituiscono il composto di cui si tratta.

### II. Derivati dell'Acetile per l'azione del Bromo sui composti d'Etile

**Bromale** $=C^4Br^3O,HO$. — Questo composto, perfettamente analogo al clorale, si ottiene versando tredici parti di bromo sopra una parte di alcool, avendo cura di fare il miscuglio a poco per volta, e di raffreddarlo circondando il recipiente di ghiaccio. Allora vi si aggiunge tre volte il suo volume di acido solforico concentrato e si distilla. In principio passa dello acido bromidrico, quindi del bromo libero, del bromuro d'etile, ed infine del bromale che si purifica come il clorale.

Il Bromale è un liquido oleoso, incoloro,

di odor forte e particolare che provoca le lacrime, il suo sapore è caustico; è più di tre volte più pesante dell' acqua. È solubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere. Anch'esso è capace di combinarsi chimicamente all'acqua, formando un'idrato solido cristallino a cui Loewig assegna la composizione seguente. $C^4Br^5O,4HO$.

**III. Derivati per l'azione del calore sullo acido Acetico e sugli Acetati.**

**Acetone o Spirito piroacetico — Alcool mesitico — Idrato di mesitilene.** $C^6H^6O^2$.

Abbiamo già accennata l' esistenza di questo composto trattando delle combinazioni di Mesitile, e lo abbiamo allora considerato come l'idrato dell'ossido di questo radicale. Ora che conosciamo la composizione dell'acido acetico da cui ha origine, possiamo studiare in quali circostanze e per quali decomposizioni si produce.

Quando si fanno passare i vapori di acido acetico concentrato attraverso un tubo di porcellana o di ferro scaldato al rosso scuro, essi decompongonsi completamente, senza deposito di carbone, in un liquido infiammabile e volatile, che è l'acetone, ed in varj gas consistenti in ossido di carbono, acido carbonico e carburi d' idrogeno. Se la temperatura oltrepassa il rosso scuro, l'acido acetico si decompone in un olio empireumatico bruno ed in gas infiammabili, lasciando un residuo di carbone.

Sottoponendo alla distillazione secca un acetato a base metallica capace di ritenere l'acido carbonico al calor rosso, come p. es. l'acetato di potassa, quello di soda, o di barite, resta nella storta un carbonato di queste basi, mentre distilla dell'acetone.

Quando s'impiegano degli acetati la base dei quali abbandona l'acido carbonico al calor rosso, l' acetone distilla come nel caso precedente, ma accompagnato da un continuo sviluppo d'acido carbonico.

La decomposizione per la quale gli acetati producono l' acetone è semplicissima: due equiv. d' acido acetico si dividono in un equiv. di acetone e in due di acido carbonico. Infatti

$C^6H^6O^4$ = Acetone
$C^2\ O^4$ = 2 equiv. d'Acido Carbonico

$C^8H^6O^8$ = 2 equiv. d'Acido Acetico.

L' Acetone si produce ancora nella distillazione secca dello zucchero, dello acido citrico e dell'acido tartrico.

Per averlo puro si rettifica ripetutamente sulla calce viva, finchè non si ottiene un prodotto il cui punto d'ebullizione sia costante.

L'Acetone è un liquido limpido e trasparente, di odore particolare penetrante un poco empireumatico. È un poco più leggiero dell'acqua, bolle a 55°C; ha un sapore mordente analogo a quello della menta piperita, è solubile in tutte le proporzioni nell' acqua, nell'alcool e nell' etere. È infiammabilissimo e brucia con fiamma luminosa.

In contatto degli alcali caustici e dell'aria, questo corpo assorbe rapidamente l' ossigeno e produce varj composti che non sono anche stati studiati. È pure decomposto dal cloro e dall'acido solforico.

Quando si riscalda l'acido acetico idrato con un alcali, esso si decompone in due equiv. d' acido carbonico ed in idrogeno protocarbonato o *Gas delle paludi* ($C^2H^4$). Infatti

$C^2H^4$ = 1 eq. d' Idrogeno protocarbonato
$C^2\ O^4$ = 2 eq. d'Acido carbonico

$C^4H^3O^3,HO$ = 1 eq. d'acido Acetico idrato.

L' acido carbonico rimane combinato all' alcali, mentre il gas delle paludi si sviluppa.

## Formile = $C^2H$

Il Formile deriva dal metile nello stesso modo che l'acetile dall'etile: difatto non è che del metile disidrogenato, come dimostra la seguente equazione.

$C^2H^3 - H^2 = C^2H$
Metile Formile

Quando si pone sotto una campana dello spirito pirolegnoso e del nero di platino in modo da non impedire l'accesso dell'aria, si osserva che l'idrato d'ossido di metile prova una combustione lenta, analoga a quella che il vapor d'alcool subisce nelle stesse circostanze. L'ossigeno che il platino condensa si porta sull'idrogeno dell'ossido di metile e lo rimpiazza equiv. per equivalente, di modo che il prodotto finale di questa ossidazione consiste in un liquido acidissimo, in cui il Formile esiste combinato a tre equiv. di ossigeno e ad una di acqua. ($HO,C^2H,O^3$)

Questo composto è l'*Acido Formico idrato*. Lo spirito pirolegnoso nel dargli origine perde due equiv. d'idrogeno, e ne acquista due di ossigeno, come accennano le formole seguenti

$C^2H^3O + HO$ = Idrato di ossido di Metile
meno $H^2$

$C^2H\ O + HO$
più $O^2$

$C^2HO^3 + HO$ = Acido Formico idrato.

Da ciò resulta che fra l'acido Formico e l'idrato d'ossido di metile esiste lo stesso rapporto che fra l'acido acetico e l'idrato d'ossido d'etile o alcool. Non sono state ancora scoperte le combinazioni del Formile corrispondenti all'aldeide ed all'acido acetoso; ma esiste un composto, conosciuto col nome di *Metilale*, che ottiensi nella reazione di un miscuglio d'acido solforico, perossido di manganese e idrato di ossido di metile, che Malaguti considera come una combinazione d'ossido di metile e d'idrato di ossido di Formile. ($C^2HO + HO$); ma non si è anche riusciti ad estrarre da esso quest'ultimo composto.

Il Formile si combina come l'acetile agli alogeni. Ecco la serie dei principali composti che questo radicale forma coi corpi semplici.

$C^2H$ = Formile
$C^2HO,HO$ = Idrato di ossido di Formile corrispondente all'aldeide, contenuto nel Metilale.
$HO,C^2HO^3$ = Acido Formico idrato.
$C^2HCl^3$ = Percloruro di Formile o Cloroforme.
$C^2HBr^3$ = Perbromuro di Formile o Bromoforme.
$C^2HI^3$ = Periodoruro di Formile o Iodoforme.

**Metilale o combinazione dell'idrato d'ossido di Formile coll'ossido di metile** = $C^2HO,HO + 2C^2H^3O$. — Distillando dello spirito pirolegnoso con un miscuglio di acido solforico allungato e di perossido di manganese, Kane ha ottenuto un composto, che Malaguti ha dimostrato essere un miscuglio di formiato d'ossido di metile e di metilale.

Per separare quest'ultimo allo stato puro, si aggiunge dell'acqua al prodotto della distillazione, e si rettifica sopra un lissivio di potassa.

Si satura il nuovo prodotto con dello idrato di potassa, che ne separa uno strato etereo. Infine, dopo aver mescolato questo strato con dell'acqua, si rettifica nuovamente sopra una soluzione di potassa caustica. Il prodotto che allora si ottiene è affatto privo di formiato di ossido di metile.

Regnault spiega la formazione di questo corpo in un modo ingegnoso. Egli suppone che le molecole di tre equivalenti d'ossido di metile formatosi per la reazione dell'acido solforico sull'idrato d'ossido di metile, si riuniscano in un gruppo, formando un equivalente di un composto costituito di $C^6H^9O^5$, il quale sottoposto all'azione ossidante del perossido di manganese perda un equivalente d'idrogeno, che sia rimpiazzato da uno di ossigeno in modo da ottenere il composto

$C^6H^8O^4 = C^2HO,HO + 2(C^2H^3O)$ o Metilale

Il Metilale è un liquido etereo, incoloro, di odore aromatico piacevolissimo, si mescola con tre parti di acqua, e ne è separato dall'idrato di potassa e dal cloruro di calcio. È solubile in tutte le proporzio-

ni nell'etere, nell'alcool e nello spirito pirolegnoso. Bolle a 42°, è infiammabilissimo e brucia con fiamma luminosa. Le sostanze ossidanti lo convertono in acido formico, il cloro lo decompone.

**Acido formico.**=HO,$C^2HO^3$.—Non esiste mai allo stato anidro.

Abbiamo già indicato come quest'acido può essere prodotto per mezzo dell'ossidazione dello idrato d'ossido di metile; vediamo adesso in quali altre circostanze si produce.

Fu dapprima trovato da Gehlen nelle Formiche rosse (Formica Rufa), d'onde il suo nome. L'acidità di questi insetti è si manifesta, che quando si fanno camminare su della carta di tornasole vi lasciano una traccia rossa. Per estrarre l'acido Formico dalle formiche, si distillano col doppio del loro peso di acqua. Si satura il liquido che distilla con del carbonato di potassa, e si decompone il sale formatosi distillandolo con dell'acido solforico allungato.

Oggi non si ricorre più a questo processo, a tenso che si posseggono dei metodi molto più comodi, che debbonsi alle interessanti osservazioni di Dœbereiner. Essi consistono nell'ossidazione di un gran numero di sostanze vegetabili.

L'ossigeno nascente che si produce nella reazione dell'acido solforico sul perossido di manganese, converte in acido formico gli acidi citrico e tartrico (1), lo zucchero, il legnoso, l'amido, l'alcool allungato, e specialmente le sostanze vegetabili solubili. Bisogna che il miscuglio dell'acido solforico e del perossido di manganese non predomini, perchè l'acido formico subirebbe allora una vera combustione. L'acido Formico essendo uno dei prodotti organici più ossigenati, è facile concepire come l'azione dell'ossigeno su dei composti di natura vegetabile, può in circostanze favorevoli dar nascita a quest'acido

L'acido Formico è inoltre uno dei prodotti della decomposizione del clorale per mezzo degli alcali. Nella reazione, si forma del formiato alcalino e del percloruro di formile. Aggiungendo ad un equivalente di clorale gli elementi di un equivalente d'acqua, si ha la formola $C^4H^2Ch^3O^2$ che corrisponde ad un equivalente d'acido formico più un equiv. di percloruro di formile. Infatti

| | | |
|---|---|---|
| Acido Formico | $=C^2H\ \ O^3$ | $C^4Ch^3O^2H$=Clorale |
| Percloruro di Formile | $=C^2HCh^3$ | $O\ H$=Acqua |

$$C^4H^2Ch^3O^2=C^4Ch^3O^2H^2$$

L'acido idrocianico e i cianuri metallici sotto l'influenza degli acidi o degli alcali, somministrano parimente dell'acido formico. Finalmente, si ottiene anche nella distillazione dell'acido ossalico cristallizzato, accompagnato dall'acido carbonico e dall'ossido di carbono.

Ordinariamente si prepara distillando una parte d'amido con quattro di perossido di di manganese ben polverizzato, quattro di acqua, e quattro d'acido solforico del commercio. Bisogna aver cura di versare a poco a poco l'acido solforico sul miscuglio delle altre sostanze, giacchè accade una viva effervescenza dovuta all'acido carbonico che si sviluppa, la quale produce un eccessivo rigonfiamento della massa. Quando l'effervescenza ha cessato, si comincia la distillazione. Ciò che distilla è dell'acido formico impuro ed allungato: si satura con una base, come per esempio con del carbonato di potassa, si tira a secchezza, si distilla con acido solforico, e il prodotto si concentra nella macchina pneumatica su dell'acido solforico.

L'acido Formico è un liquido limpido, che fuma un poco all'aria attirando l'umidità atmosferica, ha un odore penetrante, e cristallizza sotto zero in lamine di un grande splendore. Bolle a 100°, è più pesante dell'acqua, il suo vapore s'infiamma e brucia con fiamma azzurra. Si mescola in tutte le proporzioni all'acqua; combinandosi ad una quantità d'acqua eguale a quella che già contiene (20 per °/₀), forma il secondo idrato, che possiede le stesse proprietà del primo, colla differenza che il suo punto d'ebullizione è a 106° e che non cristallizza neppure a—15°.

(1) L'acido Citrico è l'acido del sugo del limone, e l'acido Tartrico quello della maggior parte delle frutta acerbe, e in specie dell'agresto.

I due idrati dell'acido Formico, fanno parte delle sostanze le più corrosive; una sola goccia di essi applicata sopra una parte delicata della pelle è capace d'infiammarla a tal punto da produrre l'effetto di una vera bruciatura.

L'acido Formico riduce colla semplice ebullizione i nitrati d'argento e di mercurio, sviluppando acido carbonico; l'acido solforico lo decompone senza annerire, sviluppando dell'ossido di carbono puro, mentre non ritiene che dell'acqua; scaldato con una soluzione di sublimato corrosivo riconduce questo sale allo stato di calomelano, sul quale è senza azione.

Queste reazioni sono così esatte, che l'acido formico è uno degli acidi organici più facili a riconoscersi.

**Formiati** — L'acido Formico ha più affinità per le basi dell'acido acetico. I Formiati sono tutti solubili nell'acqua, e ottengonsi saturando l'acido con un ossido o con un carbonato. I Formiati alcalini si decompongono al calore, carbonizzandosi, sviluppando dei gas infiammabili e dando un residuo di carbonato alcalino. Nelle stesse circostanze, gli altri Formiati sviluppano dei gas acido carbonico, dei carburi d'idrogeno, dell'acqua, e lasciano un residuo di carbone e d'ossido di metallo puro. Le soluzioni d'argento, di mercurio, di platino, e di cloruro d'oro riscaldate con un eccesso di un formiato, sono ridotte con abbondante sviluppo d'acido carbonico.

Nei Formiati neutri la quantità d'ossigeno dell'acido è tre volte maggiore che nella base. Vi sono dei Formiati con eccesso di base.

*Quadro della composizione dei principali Formiati.*

| | |
|---|---|
| Formiato d'ossido d'etile o Etere formico | $=AeO,FoO^5$ |
| Formiato d'ossido di metile . . . . . | $=MeO,FoO^5$ |
| Formiato di ammonico. . . . . | $=AzH^4O,FoO^5$ |
| Formiato di soda . . . . . | $=NaO,FoO^5+2aq.$ |
| Formiato di barite . . . . . | $=BaO,FoO^5$ |
| Formiato di stronziana . . . . . | $=SrO,FoO^5+4\ aq.$ |
| Formiato di calce . . . . . | $=CaO.FoO^5$ |
| Formiato d'allumina . . . . . | $=Al^5O^5,3FoO^5$ |
| Formiato di piombo. . . . . | $=PbO,FoO^5$ |
| Formiato di sottossido di mercurio . . . | $=Hg^2O,FoO^5$ |
| Formiato di protossido di mercurio. . . | $=HgO,FoO^5$ |
| Formiato d'argento . . . . . | $=AgO,FoO^5$ |

*Formiato d'ossido di etile* o *Etere formico.* — Per ottenerlo s'introduce in una storta tubulata e secca, a cui si adatta un refrigerante, 7 parti di formiato di soda secco, ed un miscuglio di 10 p. d'acido solforico del commercio e 6 p. d'alcool a 0,90. La massa si riscalda considerevolmente, e la maggior parte del formiato di etile distilla senza bisogno di scaldare. Dopo avere agitato il prodotto con un egual volume di latte di calce, onde spogliarlo dall'acido che può avere distillato, si lascia in digestione su del cloruro di calcio, che si rinnuova fintanto che seguita a inumidirsi.

È un liquido limpido, di odore aromatico penetrante, della densità di 0,912. Bolle a 53,4. Si scioglie in 10 p. d'acqua e in tutte le proporzioni nell'alcool e nell'etere. Gli alcali lo decompongono a guisa degli eteri; l'aria l'acidifica prontamente.

*Formiato d'ossido di metile.* — Si prepara come il composto precedente. È un liquido fluidissimo, incoloro, più leggiero dell'acqua; bolle fra 36° e 38; il suo odore rammenta quello dell'acetato d'ossido di etile.

**Protocloruro di formile** = $C^2HCh$.

Facendo agire il cloro sul cloruro d'acetile, Regnault ha ottenuto un composto $C^4H^2Ch^2$ il quale sdoppiato rappresenta il Protocloruro di formile.

**Bicloruro di formile** $=C^2HCh^2$

Se si sdoppia la formola dell'etere idroclorico triclorurato di Regnault ($C^4H^2Ch^4$) si ottiene quella del Bicloruro di formile. Perciò esso può considerarsi formato di due equivalenti di questo composto.

**Percloruro di formile o Cloroforme.**$=C^2HCh^3$.

È un prodotto della decomposizione dell'acido cloroacetico e del clorale cogli alcali; si forma pure nella distillazione dell'alcool, dello spirito pirolegnoso, e dello acetone cogl' ipoclorili alcalini.

L'acido cloroacetico si trasforma in cloroforme cedendo all'alcali due equivalenti di acido carbonico. Infatti

$C^2Ch^3 \quad H$ =Cloroforme
$C^2 \quad O^3 + O$=2 eq. d'acido Carbonico

$C^4Ch^3O^5 + HO$=1 eq. d'acido Cloroacetico.

La trasformazione del clorale accade per una reazione alquanto diversa: la sua produzione è accompagnata da quella dell'acido formico, che si combina all'alcali impiegato. Bisogna ammettere che alla reazione prendano parte ancora gli elementi di un equiv. d'acqua, giacchè se si aggiungono alla formola del clorale si ha $C^4H^2Ch^3O^5$ che può dividersi in un equivalente d'acido formico ed uno di Cloroforme. Infatti.

Clorale $=C^4Ch^3HO^3$ $\quad C^2Ch^3H$ = Cloroforme
Acqua = $HO$ $\quad C^2 \quad H\,O^3$= Acido Formico

$C^4Ch^3H^2O^5 = C^4Ch^3H^2O^5$

Fra i residui della preparazione del Cloroforme rimane anche del cloruro alcalino; ma bisogna ammettere che si produca per la decomposizione del cloroforme formatosi.

Il Cloroforme ottenuto coi metodi indicati è un liquido molto denso, limpido e trasparente. Si purifica agitandolo ripetutamente con acqua pura, e dopo aver tolto la maggior parte dell'acqua per mezzo di una pipetta, gli si aggiunge sei o sette volte il suo volume d'acido solforico concentrato. Si agita vivamente, si lascia riposare, e si decanta il cloroforme che galleggia sull'acido. Allora si distilla a bagno maria su della barite.

Quando si scalda dell'alcool, dello spirito pirolegnoso o dell'acetone su dell'ipoclorito di calce, la formazione del percloruro di formile è accompagnata da quella del cloruro di calcio e del carbonato di calce, che si precipita nel fondo della storta in grani bianchi e cristallini, e la reazione non da luogo ad alcuno sviluppo di gas (1).

Quando s'impiega l'alcool, sembra che alla reazione prendano parte due equiv. di questo liquido e 8 equiv. d'ipoclorito di calce. Infatti la somma dei loro elementi è eguale a quella degli elementi di un equiv. di cloroforme, 3 di formiato di calce, 5 di cloruro di calcio ed 8 di acqua; come provano le seguenti addizioni

2 eq. d'Alcool . . . . $=C^4H^{12}O^2$
8 eq. d'Ipoclorito di calce= $O^{16}Ch^8Ca^8$

$C^2H\,Ch^3$=1 eq. di Percloruro di formile
$C^6H^3 \quad O^{12}Ca^3$=3 eq. di Formiato di calce
$Ch^5 \quad Ca^5$=5 eq. di Cloruro di calcio
$H^8 \quad O^8$ =8 eq. d'Acqua.

$C^8H^{16}O^{28}Ch^8Ca^8 = C^8H^{16}Ch^8O^{28}Ca^8$

Ma tre equiv. di formiato di calce in presenza di tre equiv. d'ipoclorito di calce, e di calce caustica in eccesso, si decompongono in sei equiv. d'acido carbonico che si combinano alla calce.

È facile spiegare colle stesse reazioni la formazione del Cloroforme per mezzo dello spirito pirolegnoso, giacchè quattro equivalenti d'ossido di metile corrispondono a due equiv. d'alcool.

Infine avremo idea della trasformazione dell'acetone in cloroforme, considerandolo

(1) L'ipoclorito di calce da impiegarsi in questa preparazione deve possedere una distinta reazione alcalina; quando contiene un'eccesso di cloro non dà traccia di Cloroforme.

come una combinazione di ossido d'acetile e di ossido di metile.

$C^4H^3O$ = Ossido d'acetile
$C^2H^3O$ = Ossido di metile

$C^6H^6O^2$ = Acetone

Regnault ha ottenuto il Cloroforme esponendo il cloruro di metile ($C^2H^3Ch$) in un vaso pieno di gas cloro secco ai raggi diretti del sole. Si produce prima un liquido della seguente composizione $C^2H^2Ch^2$, il quale seguitando a subire l'azione del cloro si trasforma in percloruro di formile.

Il Cloroforme si ottiene ordinariamente distillando il cloral coll'acqua di barite o col latte di calce; ma Liebig indica un metodo più comodo, che è il seguente.

Si stempra una parte d'idrato di calce in 24 p. d'acqua, e dopo avere fatto passare una corrente di gas cloro nel liquido fino alla disparizione della maggior parte della calce, vi si aggiunge una piccola quantità di latte di calce in modo da rendere il liquido alcalino. Quando l'ipoclorito di calce così prodotto s'è chiarificato col riposo, vi si aggiunge $^1/_{24}$ del suo volume d'acetone, d'alcool, o di spirito pirolegnoso, e dopo avere abbandonato a se stesso il miscuglio per ventiquattr'ore si distilla ad un leggiero calore. Il prodotto contiene il Cloro-forme in forma di un liquido pesante ed etereo misto a diverse altre sostanze. Aggiungendovi dell'acqua, il cloro forme si separa. Allora si rettifica a bagno maria; si lascia quindi in digestione su del cloruro di calcio e si distilla di nuovo su dell'acido solforico concentrato.

Il Cloro forme è un liquido incoloro oleoso, di odore etereo grato, di sapore dolciastro, più pesante dell'acqua, bolle a 60°, s'infiamma difficilmente, posto nella fiamma di un combustibile la colora di verde.

Una soluzione alcoolica di potassa lo decompone, trasformandolo in formiato di potassa. Si può distillare senza alterarlo sull'acido solforico, sul potassio e sulla potassa. Il suo vapore traversando un tubo incandescente si decompone in carbone, acido cloridrico ed in un corpo cristallizzato in aghi bianchi.

Esposto con del cloro ai raggi diretti del sole, si decompone in acido cloridrico ed in cloruro di carbono. ($C^2Ch^4$)

Questo cloruro può essere considerato come dell'acido formico in cui l'idrogeno del radicale e l'ossigeno sono rimpiazzati ambedue dal cloro. Infatti

1 equiv. d'Acido formico $=C^2H, O^4$
1 eq. di Bicloruro di carbono $=C^2Ch,Ch^3$

Il Cloro-forme possiede, ad un grado assai maggiore, le stesse proprietà stupefacenti dell'etere solforico. Simpson di Edimburgo fu il primo ad applicarlo nelle operazioni chirurgiche, ed in oggi è di sovente sostituito all'etere con assai vantaggio.

**Perbromuro di formile o bromoforme.** $C^2HBr^3$ — Si ottiene come il cloro-forme, sostituendo l'ipobromito all'ipoclorito di calce, ovvero il bromo al cloro. Possiede le stesse proprietà del cloro-forme, meno che è più pesante, meno volatile, e più facilmente decomponibile per mezzo degli alcali.

**Perioduro di formile o iodoforme** $=C^2HI^3$ — Si ottiene versando una soluzione alcoolica di potassa in una soluzione alcoolica d'iodio, finchè questa ne rimane scolorita. Si scalda in seguito dolcemente la soluzione, e a misura che si evapora si depongono dei cristalli di ioduro di formile, che si purificano dall'ioduro di potassio lavandoli con acqua pura.

L'Iodo forme si genera in conseguenza della decomposizione di un equivalente d'alcool con 8 equiv. d'iodio e 6 di potassa. Per ogni equivalente di perioduro di formile si forma un equiv. di formiato di potassa, cinque d'ioduro di potassio e quattro di acqua. Infatti.

Digitized by Google

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 equiv. d'Alcool $=C^4H^6O^2$ | $C^2H\ I^2$ | =Iodo-forme |
| 8 equiv. d'Iodio $=\ I^8$ | $C^2H\ O^4\ K$ | =Formiato di potassa |
| 6 equiv. di Potassa $=\ O^2\ K^6$ | $I^2K^2$ | =Ioduro di potassio |
| | $H^4O^4$ | |

$$C^4H^6O^2I^8K^6 = C^4H^6O^6I^2K^2$$

L'Iodo-forme cristallizza in lamine gialle lucenti dotate di un leggiero odore spiacevole di zafferano.

È insolubile nell'acqua, solubissimo nell'alcool, nell'etere, e nell' idrato di ossido di metile. Si sublima a 100° e si decompone a 120° in carbone, iodio ed acido idrojodico. Una soluzione alcoolica di potassa lo decompone molto facilmente. Il cloro gassoso lo converte coll'ajuto del calore in percloruro di formile e cloruro d'iodio. $C^2HS^3$

**Clorojodo-forme.** $=C^2H,Ch^3I$.— *Protojo-duro di carbono di Serullas.* — Quando si scalda del bicloruro di mercurio con dell'iodo-forme, in una piccola storta, distilla un liquido rosso cupo che si scolora colla potassa. Dopo la rettificazione è un liquido giallastro che divien roseo all'aria; il suo odore è aromatico e il suo sapore zuccherino. La sua densità è di 1,96. Una soluzione alcoolica di potassa lo decompone in formiato, ioduro e cloruro.

**Bromojodo-forme.** $= C^2HI^2Br$. —*Idrocarburo di bromo di Serullas.*— Si produce nell'azione del bromo sull'iodoforme. È un liquido che presenta le più grandi analogie col precedente.

**Idruro di Formile o Gas delle Paludi.**$=C^2H+H^2$.—*Idrogeno protocarbonato.* Questo corpo può considerarsi formato di un equiv. di formile combinato a tre equivalenti d'idrogeno. La sua composizione corrisponde in questo caso a quella del cloroforme, del bromoforme e dell'idoforme.

È un gas che si produce nelle paludi o nelle acque stagnanti, per la putrefazione delle sustanze vegetabili: basta agitare con un bastone il fondo limaccioso di queste acque, per svilupparne delle numerose bolle d' idrogeno protocarbonato. Si può raccogliere per mezzo di vasi rovesciati pieni d' acqua e muniti di larghi imbuti, ma così ottenuto non è puro. Lo stesso gas si sviluppa abbondantemente nelle miniere di carbon fossile, e cagiona sovente delle pericolose detonazioni quando, dopo essersi mescolato all'aria atmosferica, è infiammato dalle lampade dei minatori.

Il Gas delle paludi si produce anche in molte altre circostanze, e specialmente nella distillazione secca delle sostanze organiche. Dumas l'ottiene perfettamente puro, mescolando 10 grammi d'acetato di soda cristallizzato con 30 o 40 grammi di barite caustica, e scaldando dolcemente il miscuglio in una storta. L'acido acetico dello acetato di soda si decompone in tali circostanze in acido carbonico e idrogeno protocarbonato. Infatti

$$C^4H^4O^4=C^2O^4+C^2H^4$$

L'acido carbonico resta combinato alla barite, e il gas delle paludi si sviluppa.

Il Gas delle paludi è incoloro, insolubile nell'acqua, della densità di 0,559, è infiammabile e brucia con fiamma giallastra. Mescolato all'ossigeno o all' aria il calore o la scintilla elettrica lo fanno detuonare fortemente.

L'azione del cloro su questo gas offre alcune particolarità degne di attenzione. Esso vi può essere mescolato in tutte le proporzioni, senza che vi manifesti alcuna azione immediata; ma un volume di gas delle paludi e tre volumi di cloro producono bentosto, anche alla luce diffusa, una violenta esplosione. I recipienti sono spezzati e v'ha deposito di carbone. Quando si ha cura di mescolare il gas delle paludi con un volume eguale al suo di acido carbonico, vi si può aggiungere il cloro senza pericolo: l' azione è meno energica e accade senza esplosione, e intanto si deposita un liquido oleoso consistente in cloruro di carbono $C^2Cb^4$.

L'idrogeno del gas delle paludi è dunque completamente rimpiazzato dal cloro. Forse modificando convenientemente l'azione di questo gas e sottraendo il miscu-

glio gassoso all' azione diretta della luce si otterrebbe del cloroforme ( $C^2H,Ch^3$ ).

Il cloruro di carbono $C^2Ch^4$ è un liquido della densità di 1,599, e bolle a 78°; la densità del suo vapore è eguale a 5, 3. Per l'azione del calore si decompone in varj cloruri di carbono che differiscono a seconda del grado di temperatura: al rossovivo si ottiene principalmente il composto

$$C^4Ch^4 = 2C^2Ch^4 - Ch^4;$$

se la temperatura è più alta il prodotto si compone di piccoli cristalli setacei di cloruro di carbono di Julin $C^2Ch$.

Ecco il processo indicato da Dumas per la preparazione del bicloruro di carbono. Si riunisce un recipiente della capacità di un litro pieno d'idrogeno protocarbonato, ad un altro vaso di una capacità tre volte maggiore pieno cloro, per mezzo di un tubo di vetro ristretto e corto, lutato con dell'argilla ai turaccioli de'due recipienti. Si espone l'apparecchio al sole in posizione verticale, tenendo il recipiente del cloro in basso e quello dell'idrogeno carbonato in alto. Il miscuglio dei gas e la reazione si operano con molta lentezza.

**Solfuro di formile o solfoforme.** — Quando si distilla dell'iodoforme con tre parti di solfuro di mercurio, si ottiene un liquido giallo oleoso, più pesante dell'acido solforico, insolubile nell'acqua, ma solubile nell'alcool e nell' e tere ; che l' idrato di potassa converte in solfuro di potassio e formiato di potassa.

**Ossicloruro di formile.** = $C^2HOCh^3$. Questo prodotto è stato ottenuto da Regnault facendo agire il cloro sul gas ossido di metile. Anche in questa reazione si osserva una serie di successive sostituzioni di cloro all' idrogeno. Il primo prodotto è un liquido oleoso che bolle a 105°, dotato dell'odore dell'acido clorocarbonico. La sua composizione è espressa da $C^2H^3ChO$. Non è che dell' ossido di metile ($C^2H^3O$), che ha perduto un equivalente d'idrogeno e ne ha invece acquistato uno di cloro. Regnault ha chiamato questo corpo *Etere metilico monoclorurato*.

Proseguendo l' azione del cloro, esso perde un altro equiv. d' idrogeno acquistandone un altro di cloro, e si converte in un nuovo liquido di odore meno intenso, che bolle a 130°, della seguente composizione $C^2H\ Ch^2O$. Questo corpo che Regnault chiama *Etere metilico bicloruratо* può essere considerato come un ossicloruro di metile corrispondente allo acido formico anidro, nel quale due equiv. d'ossigeno sono stati rimpiazzati da due di cloro. Finalmente, l'ossicloruro di formile si trasforma sotto l'azione del cloro in un liquido volatilissimo che non contiene più idrogeno, della seguente composizione $C^2Ch^3O$. Regnault lo distingue col nome di *Etere metilico percloruratо*.

Queste trasformazioni sono analoghe a quelle che abbiamo veduto operarsi per l'azione del cloro sul cloruro d'etile. Solamente, siccome in questo corpo non esiste ossigeno, il prodotto finale dell'azione del cloro su di esso è del cloruro di carbono, mentre nel caso dell'ossido di metile l'ossigeno si mantiene costante anche nel prodotto finale. Ecco il quadro delle trasformazioni dell' ossido di metile per l' azione del cloro.

$C^2H^3O$ = Ossido di metile o Etere metilico
$C^2H^2Ch\ O$ = Etere metilico monoclorurato
$C^2H\ Ch^2O$ = Etere metilico bicloruratо o Ossicloruro di formile
$C^2Ch^3O$ = Etere metilico percloruratо

## Benzoile = $C^{14}H^5O^2$ = Bz

I composti che contengono questo radicale ipotetico, traggono la loro origine dall' olio volatile delle mandorle amare, ovvero hanno con questo prodotto dei rapporti strettissimi.

### *Combinazione del Benzoile all'Ossigeno*

**Acido benzoico.** = $HO\ C^{14}H^5O^2,O = HO,Bz\ O$. — Quest'acido si trova già formato nella resina del benzuino, in quella del sangue di drago, e in tutte quelle resine che gli antichi chimici

distinguevano col nome di *Balsami*. Si produce nell'ossidazione della essenza di mandorle amare, o idruro di Benzoile, esposta all'aria, nella decomposizione di varj composti del benzoile, in quella dell'acido ippurico e dell'amigdalina sotto l'influenza delle sostanze ossidanti, nell'azione della potassa su certe essenze, come p. es. quella di cannella, e in varie altre circostanze.

L'Acido Benzoico si ottiene ordinariamente dal belzuino, e per estrarlo si seguono due processi, l'uno per sublimazione e l'altro per via umida.

Il primo metodo consiste nel riscaldare dolcemente la resina di belzuino in vasi di terra sormontati da un cono di cartone, sul quale l'acido benzoico, che il calore volatilizza, va a sublimarsi. Le avvertenze che si richiedono per ottenere un bel prodotto consistono nel servirsi di un vaso di larga superficie, nel ricuoprire il belzuino di un foglio di carta sugante, e di preferire al cono di cartone un coperchio che abbia piuttosto la forma di un cappello. Adoperando un vaso di larga superficie, la volatilizzazione dell'acido benzoico accade più regolarmente; il foglio di carta emporetica serve ad assorbire l'olio empireumatico che il calore sviluppa dal belzuino, e che imbratterebbe l'acido; infine il coperchio in forma di cappello, sembra più adattato del cono a ritenere aderente il prodotto sublimato. L'acido Benzoico così ottenuto possiede un odor grato di belzuino, dovuto ad un principio volatile che ritiene e da cui si libera per mezzo di una corta ebullizione nell'acido nitrico.

L'Acido Benzoico si ottiene per via umida col metodo di Scheele. Si fa bollire per diverse ore un miscuglio intimo di parti eguali d'idrato di calce e di belzoino ben polverizzato in 40 parti d'acqua, si filtra, e dopo aver concentrato il liquido fino ad $^1/_5$ del suo volume vi si aggiunge dell'acido cloridrico. Questo scompone il benzoato di calce che si era formato, costituendo del cloruro di calcio che resta disciolto, mentre l'acido benzoico, essendo insolubile, si precipita cristallizzato a misura che il liquido si raffredda.

L'Acido Benzoico cristallizza in aghi esagoni, o in lamine flessibili bianche, diafane, perlacee. Quando è puro è inodoro; col riscaldamento acquista un odor soave di belzoino; è di sapor dolce irritante. Arrossa debolmente il tornasole, si fonde a 120° e si sublima a 145°. La densità del suo vapore è di 4,27. Bolle a 239°; il cloro e l'acido nitrico allungato non l'alterano; l'acido nitrico fumante lo trasforma invece in una sostanza resinosa gialla, di sapore amaro; si scioglie nell'acido solforico concentrato e ne è precipitato dall'acqua. È infiammabilissimo e brucia con fiamma fuliginosa senza lasciar residuo. È solubile in 200 parti d'acqua fredda, in 25 d'acqua bollente e in due d'alcool e d'etere.

**Benzoati.** Nelle combinazioni dello acido benzoico alle basi, l'equivalente di acqua che lo costituisce idrato, è rimpiazzato da un equivalente d'ossido metallico. In alcuni casi l'acido benzoico può formare dei sali acidi come anche dei sali tribasici e sesquibasici. In generale, l'affinità che lo unisce alle basi è debole. Spesso un leggiero riscaldamento serve a decomporre i benzoati ed a volatilizzarne l'acido. I Benzoati alcalini riscaldati bruscamente, si decompongono somministrando dei prodotti degni di attenzione.

*Composizione de' principali Benzoati.*

| | |
|---|---|
| Benzoato d'ossido d'etile o Etere benzoico . . . . | $=AeO,BzO$. |
| Benzoato d'ossido di metile, Etere benzoico metilico . | $=MeO\ BzO$. |
| Benzoato d'ammonio . . . . . | $=AzH^4O,BzO$. |
| Benzoato di calce . . . . . | $=CaO,BzO,aq$. |
| Benzoato di piombo. . . . . | $=PbO,BzO,4aq$. |
| Benzoato d'argento . . . . . | $=AgO,BzO$. |
| Benzoato di perossido di ferro . . . . . | $=Fe^2O^6,3BzO$. |

*Benzoato d'ossido d'etile* o *Etere benzoico.* È stato scoperto da Scheele. Si ottiene distillando un miscuglio di quattro parti d'alcool ordinario, due d'acido ben-

zoico cristallizzato ed una di acido cloridrico concentrato. Appena il liquido che distilla s' intorbida coll'aggiunta dell'acqua, si cambia di recipiente. Il prodotto che allora si raccoglie contiene l'etere benzoico: vi si aggiunge dell' acqua per separarlo e dopo averlo fatto bollire con dell'acqua e del litargirio per privarlo di acido benzoico, si fa digerire su del cloruro di calcio. In questo modo si ottiene perfettamente puro.

Un'altro processo consiste nel mescolare volumi eguali di cloruro di benzoile e di alcool: la massa si riscalda moltissimo appena esposta a un leggiero calore, e sviluppa dell'acido cloridrico. Si separa l'etere aggiungendovi dell'acqua. L'acqua d'idrato dell'alcool si decompone, il cloro s'impadronisce del suo idrogeno, il benzoile del suo ossigeno, e forma dell'acido benzoico che si combina immediatamente all'etere posto in libertà.

L'Etere Benzoico è un liquido oleoso, incoloro, di odore aromatico debole e grato, di sapore acre abbruciante. La sua densità a 10° è eguale ad 1,0539, bolle a 209°, si mescola in tutte le proporzioni all'alcool e all'etere, e non si scioglie nell'acqua.

*Benzoato d'ossido di metile.* Il miglior modo di procurarsi questo composto consiste nel distillare un miscuglio di benzoato di calce o di soda secco e di solfato neutro d'ossido di metile, ovvero un miscuglio di 2 parti d'acido benzoico, 1 p. d'acido solforico ed 1 d'idrato d'ossido di metile.

È un liquido oleoso, incoloro, di odor balsamico simile a quello dell'olio di mandorle amare, è più peso dell'acqua e bolle a 108°. È insolubile nell'acqua e si mescola all'alcool, all'etere, ed allo spirito pirolegnoso.

## *Combinazione del Benzoile all'Idrogeno*

**Idruro di benzoile.** — $C^{14}H^{5}O^{2},H=BzH$. — L'Idruro di Benzoile o Essenza di mandorle amare, si ottiene nella distillazione delle foglie del Lauro Ceraso o delle mandorle amare sull' acqua. Il prodotto bruto è un miscuglio di idruro di benzoile, acido benzoico e acido cianidrico. Per separarne l'idruro di benzoile, si sottopone ad una nuova distillazione sull'acqua, aggiungendovi del cloruro di ferro e dell'idrato di calce, in modo da formare una poltiglia molto liquida. L'essenza che allora distilla è mescolata solo a dell'acqua che le si toglie in gran parte con una pipetta; ma si termina di renderla anidra facendola soggiornare qualche tempo su del cloruro di calcio.

È facile spiegare l'ufficio del cloruro di ferro e dell'idrato di calce in questa seconda distillazione. L'acido idrocianico, a motivo della poca sua affinità per le basi, non potrebbe essere separato per mezzo dello idrato di calce soltanto; ma trovandosi in presenza del cloruro di ferro, lo decompone, costituendosi allo stato d'acido idroferrocianico, il quale avendo molto più affinità per le basi si combina alla calce.

L'Essenza di mandorle amare così purificata è un liquido perfettamente incoloro e trasparente, che refrange fortemente la luce; possiede un odore particolare simile a quello dell' acido cianidrico; il suo sapore è abbruciante; il suo peso specifico è 1,043; il suo punto d'ebullizione è 180°. È solubile in 30 p. d'acqua e in ogni proporzione nell'alcool e nell' etere. S'infiamma facilmente e brucia con fiamma bianca e fuliginosa; il suo vapore fatto passare attraverso un tubo di vetro arroventato non si decompone.

L'Idruro di Benzoile esposto all'aria si trasforma in acido benzoico cristallizzato assorbendo due equiv. d'ossigeno, uno dei quali è impiegato a convertire in acqua l'equivalente d'idrogeno che costituisce il benzoile allo stato d'idruro.

Sotto l'influenza della luce solare questa conversione è rapidissima, e comincia dopo pochi momenti. All'aria e sotto l'azione dell' acqua e della potassa, si ottiene il benzoato di questa base. Se si fa l'esperienza sul mercurio l'ascensione del liquido dimostra l' assorbimento dell' ossigeno.

L'Idruro di Benzoile non è alterato dagli alcali anidri, ma gl'idrati di questi alcali vi agiscono molto diversamente; infatti scaldato fuori del contatto dell'aria coll'idrato di potassa forma del benzoato di potassa e nel tempo stesso si sviluppa dell'idrogeno puro. In questo caso è l'acqua dell'idrato di potassa che si decom-

Digitized by Google

pone, somministrando il suo ossigeno all'essenza di mandorle amare e sviluppando il suo idrogeno.

L'Essenza di mandorle amare si scioglie senza alterazione negli acidi solforico e nitrico concentrati. Scaldando la prima di queste soluzioni, essa diviene rosso porpora, poi nera e lascia sviluppare dell'acido solforoso.

L'Idruro di benzoile preso internamente agisce come veleno.

## *Combinazioni dell'Idruro di Benzoile*

**Acido formobenzoilico.** — È composto di un equiv. d'idruro di benzoile, di un equiv. d'acido formico anidro e di uno di acqua. Perciò la sua formola razionale è

$$C^{14}H^{6}O^{2}+C^{2}HO^{3}+HO=C^{16}H^{8}O^{6}.$$

Si ottiene aggiungendo all'essenza bruta di mandorle amare, che contiene sempre dell'acido idrocianico, dell'acqua stillata e dell'acido idroclorico, e quindi evaporando a secchezza a dolce calore. Nel residuo non si riscontra più nè l'essenza di mandorle amare nè l'acido idrocianico in essa contenuto, ma invece l'acido Formobenzoilico misto a del sale ammoniaco. Trattando questo residuo coll'etere, l'acido Formobenzoilico solo è disciolto, e coll'evaporazione si ottiene isolato.

La formazione di questo prodotto non è difficile a spiegarsi. L'acido idrocianico in contatto dell'acqua e di un acido energico come l'idroclorico, si trasforma in ammoniaca ed acido formico, per cui ne resulta un formiato d'ammoniaca, che non appena formato è decomposto dall'acido cloridrico e convertito in cianuro d'ammonio ed acido formico. Quest'ultimo incontrando l'idruro di benzoile, forma secolui un composto, che combinandosi a sua volta ad un equiv. d'acqua costituisce l'acido Formobenzoilico. Ecco la reazione espressa colle formole

Ac. Idrocianico = Az $C^{2}H$
3 eq. d'Acqua = $H^{3}$ $O^{3}$

$AzH^{3}+C^{2}HO^{3}$ Formiato d'ammoniaca

1 eq. d'acido Cloridrico = HCh

$AzH^{4}Cb+C^{2}HO^{3}$
Cloruro d'ammonio 1 eq. d'acido Formico.

L'acido Formobenzoilico si presenta in forma di polvere bianca cristallina, ovvero in pagliette. È acidissimo e di un odore simile a quello delle mandorle amare. Il calore lo fonde in un liquido oleoso facendogli perdere dell'acqua, poi lo decompone completamente, in modo da non lasciare che un voluminoso residuo di carbone. La sua soluzione acquosa scaldata con dei corpi ossidanti, come p. es. il perossido di manganese, si trasforma in idruro di benzoile e acido carbonico.

**Acido Ippurico.** = $HO,C^{18}H^{8}AzO^{5}$ — La scoperta di quest'acido è dovuta a Liebig. Esso può essere riguardato come una combinazione d'idruro di benzoile, d'acido cianidrico e di acido formico. Infatti, sommando gli elementi di questi tre composti, si ottiene la formola dell'acido Ippurico.

$C^{14}H^{5}O^{2}$. = Idruro di Benzoile
$C^{2}H$ Az = Acido Cianidrico
$C^{2}H$ $O^{3}$ = Acido Formico

$C^{18}H^{8}O^{5}Az$ = Acido Ippurico

Alcuni chimici lo riguardano invece come un composto di benzamide e di un acido organico della composizione dell'acido fumarico. Infatti

$C^{14}H^{7}AzO^{2}$ = Benzamide
$C^{4}H$ $O^{3}$ = Acido Fumarico

$C^{18}H^{8}AzO^{5}$ = Acido Ippurico

L'acido Ippurico esiste in abbondanza nell'orina dei mammiferi erbivori, ed è stato ottenuto la prima volta da quella di cavallo.

Liebig è d'opinione che quest'acido

non sia un prodotto dell' economia animale, ma che provenga dagli alimenti di cui si nutrono gli erbivori, nei quali sembra che esista in uno stato di prossima formazione.

Infatti, egli ha osservato che facendo ingerire dell'acido benzoico agli animali che producono ordinariamente l'acido ippurico, questo prodotto si trova accresciuto in proporzione della quantità d'acido benzoico ingerito; e che anche l' orina dell'uomo, che per natura sua non contiene acido ippurico, fornisce quest'acido dopo l'ingestione dell'acido benzoico.

Questi fatti fanno supporre, che la formazione naturale dell' acido ippurico nell'orina degli erbivori, sia una conseguenza della trasformazione, che si opera nell' economia animale, dell'acido benzoico che esiste negli alimenti degli erbivori (1).

L' acido Ippurico si ottiene ordinariamente evaporando lentamente l'orina fresca di cavallo o di vacca, aggiungendovi dell'acido cloridrico, in modo da renderla decisamente acida, e abbandonandola a se stessa. L'acido ippurico cristallizza a poco a poco, ma è impuro e colorito. Può essere purificato col carbone animale, ovvero con una corrente di gas cloro fatta passare attraverso la sua soluzione mentre si riscalda.

Così purificato cristallizza in prismi a quattro facce terminati da sommità diedre: i suoi cristalli sono assai grossi, rigidi, semi trasparenti, un poco amari, e arrossano fortemente il tornasole. Col riscaldamento si fondono, quindi si decompongono in acido benzoico e benzoato d' ammoniaca la quale distilla sotto la forma di gocciolette rosse che spandono un odore soave di vainiglia. Verso la fine della decomposizione si ottiene dell'acido idrocianico, e infine resta un residuo di carbone poroso.

L'acido Ippurico è poco solubile a freddo nell'acqua, solubilissimo a caldo; è più solubile nell'alcool, ma meno nell'etere.

L' acido solforico e nitrico lo decompongono, specialmente col soccorso del calore.

Il perossido di manganese agendo a caldo sulla sua soluzione, lo converte in acido carbonico, ammoniaca ed acido benzoico.

Il biossido di piombo nelle stesse circostanze lo trasforma in acido carbonico ed in benzamide.

Dessaignes ha scoperto recentemente, che facendo lungamente bollire dell'acido ippurico nell' acido cloridrico, (una mezz' ora circa), esso è decomposto in acido benzoico ed in zucchero di gelatina (2) che rimane combinato all'acido idroclorico. Questa decomposizione non è altro che uno sdoppiamento delle molecole dell'acido ippurico, giacchè se agli elementi dell' acido benzoico si aggiungono quelli di un mezzo equivalente di zucchero di gelatina, si ottiene la formola dell'acido Ippurico. Infatti

$C^{14}H^6O^4$ =Acido benzoico
$C^4H^3O^2Az$ =$^1/_2$ equiv di Zucchero di gelatina

$C^{18}H^9O^6Az$ =Acido ippurico idrato

Dopo l'indicata reazione, l' acido benzoico si deposita col raffreddamento e può essere separato per mezzo di un filtro, e il liquido filtrato somministra coll' evaporazione dei lunghi aghi prismatici d'idroclorato di zucchero di gelatina. Questi cristalli somministrano lo zucchero di gelatina libero, decomponendoli p. mezzo di carbonato di soda o di carbonato di piombo. È molto probabile che i fermenti decompongano l'acido ippurico in un modo simile; almeno siamo portati a crederlo dall' osservare che l' orina di cavallo abbandonata a se stessa per varj giorni, e che ha in conseguenza fermentato, non somministra più acido ippurico, ma in sua vece acido benzoico.

L'acido Ippurico è contenuto nella orina degli erbivori in combinazione coll' ammoniaca o colla soda, da cui gli acidi minerali lo separano.

L'orina di cavallo o di vacca evaporata prontamente coll' ebullizione del liquido

(1) Liebig assicura che l'orina de'cavalli nutriti di erbe secche non somministra l' acido ippurico; ma quest'asserzione dev'essere considerata come erronea, avendo io stesso, e molti altri con me, ottenuto del bellissimo acido ippurico coll'orina di cavalli nutriti di fieno.

(2) Questa sostanza è stata scoperta da Braconnot fra i prodotti di decomposizione della gelatina animale.

somministra dell' acido benzoico invece d'acido ippurico, e se Schcele, Fourcroy e Vauquelin non riuscirono ad estrarre quest' acido dalle orine degli erbivori, e invece vi segnalarono l' acido benzoico, deve ciò, molto probabilmente, attribuirsi a questa trasformazione.

**Cloruro di benzoile.** = $C^{14}H^5O^2,Ch$=BzCh. — Facendo passare del cloro secco attraverso l' essenza di mandorle amare, il liquido si scalda fortemente; v' ha assorbimento di gas e sviluppo d'acido cloridrico. A misura che la formazione di quest' acido si rallenta, il liquido si colorisce di giallo a motivo del cloro che resta disciolto, ma con una semplice bollitura si scaccia il gas in eccesso. Seguitando a far passare il cloro nel liquido in ebullizione, si giunge a un momento in cui cessa ogni sviluppo d'acido cloridrico, e allora non resta che del Cloruro di benzoile.

Questo composto è un liquido limpido come l'acqua, della densità di 1,96. Ha un odore particolare molto penetrante che irrita gli occhi, assai simile a quello della barbaforte. Bolle a 195°. È infiammabile e brucia con fiamma fuliginosa contornata di verde. L'acqua fredda lo converte più lentamente che la calda in acido benzoico cristallizzato e acido cloridrico. Trattato cogli alcali, produce un benzoato e un cloruro alcalino. Distillato su della barite o della calce anidra, non si altera. Si scioglie in tutte le proporzioni nell' alcool. Esso poi scioglie, coll'ajuto del calore, il fosforo e lo zolfo, che abbandona col raffreddamento: questi corpi se ne separano cristallizzando.

Il Cloruro di Benzoile trattato con un bromuro, un ioduro, un cianuro, o un solfuro, si decompone scambiando i suoi elementi con quelli di questi composti: si forma da un lato del cloruro metallico, dall' altro una combinazione del benzoile col bromo, iodio, zolfo e cianogeno. Da ciò l'esistenza dei composti seguenti

| | |
|---|---|
| Bromuro di benzoile | BzBr |
| Ioduro di benzoile | BzI |
| Solfuro di benzoile | BzS |
| Cianuro di benzoile | BzCy |

La produzione di questi composti è uno dei migliori argomenti per l' ipotesi dell' esistenza del benzoile; e infatti quando il cloro, bromo, e iodio agiscono sull'idruro di benzoile, non si combinano che ad uno dei suoi equivalenti d'idrogeno, mentre gli altri cinque restano nella nuova combinazione.

$C^{14}H^6O^2$=Essenza di Mandorle amare
$C^{14}H^5O^2Ch$=Cloruro di Benzoile

Bisogna perciò ammettere necessariamente, che l'equivalente d' idrogeno che si combina al cloro, ha una funzione molto diversa da quella degli altri; e nulla è più logico di supporre, che sia combinato al benzoile come nell'acido cloridrico l' idrogeno è combinato al cloro.

**Benzamide.**—Bz,$AzH^2$.=È un composto di benzoile e di amide analogo all' ossamide. È stato scoperto da Wochler e Liebig. Si forma nella reazione della ammoniaca gassosa secca sopra una delle descritte combinazioni del benzoile agli aloidi.

Fehling lo prepara facendo bollire una soluzione acquosa d' acido ippurico col biossido di piombo. Si sviluppa dell'acido carbonico, e il liquido allora contiene dell'ippurato di piombo e del Benzamide disciolti. Si aggiunge alla soluzione bollente dell'acido solforico allungato, avendo cura di non versarne un eccesso, poi una nuova quantità di biossido di piombo, e si continua a far bollire. Si ripete l'operazione finchè il biossido di piombo continua ad essere decomposto.

Abbiamo veduto che l' acido ippurico, può essere riguardato come una combinazione di benzamide e di un acido organico della seguente composizione $C^4HO^3$: nella ebullizione dell' acido ippurico col biossido di piombo, l'acido organico $C^4HO^3$ è intieramente abbruciato e convertito in acqua ed in acido carbonico, mentre il benzamide si separa. Una porzione d' acido ippurico rimasta indecomposta si combina al protossido di piombo resultante dalla decomposizione del biossido, ma questa nuova combinazione è decomposta dall'acido solforico che si aggiunge al liquido.

Il Benzamide si ottiene ancora saturando il cloruro di benzoile di gas ammoniaco secco. Si produce una massa bianca solida, che è un miscuglio di sale ammoniaco e di benzamide. Per separare il Ben-

zamide allo stato puro, si lava prima il miscuglio polverizzato con acqua fredda che trascina il sale ammoniaco, quindi si scioglie il residuo nell'acqua bollente che abbandona il Benzamide col raffreddamento.

È facile spiegare la reazione del gas ammoniaco secco sul cloruro di benzoile. Il gas ammoniaco cede un equiv. di idrogeno al cloro del cloruro di benzoile, e ne resulta un equiv. d'acido idroclorico, mentre l'amide si combina al benzoile rimasto libero. Infatti

1 eq. di Gas ammoniaco $= Az H^3$, H
1 eq. di Cloruro di benzoile $= Bz$, Ch

$Bz, Az H^2 + HCh$
Benzamide.

Il Benzamide cristallizza in prismi diritti romboidali, ovvero in tavole perlacee; una soluzione concentrata si rappiglia col lento raffreddamento in una massa molle composta di finissimi aghi, che a poco a poco trasformansi in grandi lamine. Sono queste incolore, trasparenti, si fondono a 115°, e si dissipano ad una temperatura maggiore in vapori infiammabili.

È solubile nell'acqua calda più che nella fredda; l'alcool e l'etere lo sciolgono pure. Gli alcali e gli acidi decompongono il benzamide in presenza dell'acqua; in ammoniaca ed acido benzoico.

Se si scalda il Benzamide con un'eccesso di barite caustica, ha luogo una viva reazione: la barite passa allo stato di benzoato, si sviluppa dell'ammoniaca, e distilla un prodotto oleoso incoloro, più leggiero dell'acqua, di odore aromatico, e di sapore zuccherino. Lo stesso prodotto si ottiene fondendo il Benzamide col potassio, ma in questo caso la sua produzione non è accompagnata da quella dell'ammoniaca: il potassio sembra intieramente trasformato in cianuro.

## *Derivati del Benzoile.*

### Acidi derivanti dall'Acido Benzoico

**Acido solfobenzoico o Iposolfobenzoico.** $= 2HO, C^{14}H^4O^2, S^2O^5$ — Quest'acido scoperto da Mitscherlich è un acido bibasico.

L'acido solforico idrato non reagisce sull'acido benzoico, ma l'acido anidro vi manifesta un azione rimarchevole. Se si fanno giungere dei vapori d'acido solforico anidro su dell'acido benzoico contenuto in un recipiente ben secco, si forma una massa viscosa, analoga alla trementina, costituita per la maggior parte dall'acido di cui si tratta. Si scioglie questa massa nell'acqua, e quando il liquido acido ha abbandonato col riposo l'eccesso d'acido benzoico, si neutralizza con del carbonato di barite, e dopo avere evaporato il miscuglio vi si aggiunge dell'acido cloridrico. L'Iposolfobenzoato di barite cristallizza per raffreddamento, e si purifica con ripetute cristallizzazioni. Questo sale disciolto nell'acqua e decomposto coll'acido solforico, somministra l'acido Iposolfobenzoico libero. Filtrando il liquido in cui si è effettuata la decomposizione ed evaporandolo prima a fuoco nudo e quindi nel vuoto su dell'acido solforico, si ottiene l'acido Iposolfobenzoico cristallizzato.

Onde spiegare la formazione di questo acido coniugato, bisogna ammettere che sul principio della reazione un equiv. di acido solforico anidro si combini senza decomporsi ad un equiv. d'acido benzoico formando il composto $C^{14}H^4O^2, SO^3$; che poscia un altro equivalente d'acido solforico agisca su questo composto cedendo un equivalente d'ossigeno all'idrogeno dell'acido benzoico per formare un equivalente d'acqua, e che l'acido solforoso messo in libertà rimpiazzi nell'acido benzoico l'equivalente d'idrogeno perduto. Perciò, la nuova combinazione contiene un equivalente d'acido Iposolforico ($S^2O^5$) ed uno di acido benzoico meno un equivalente d'idrogeno; ma poichè l'acido benzoico conteneva un equiv. d'acqua, e la reazione ne ha formato un altro, il nuovo composto ne deve contenere due equivalenti. La ispezione delle formole renderà più evidente questa teoria

1 eq. d'acido Benzoico $=C^{14}H^5O^3+HO$
1 eq. d'acido Solforico anidro $= S\ O^3$

$C^{14}H^5O^3,SO^3+HO$
$O+SO^3=$ 1 eq. d'acido Solforico anidro

$C^{14}H^4O^3+HO+S^2O^5+HO=2HO,C^{14}H^4O^3,S^2O^5$
Acido Iposolfobenzoico

L'acido Solfobenzoico cristallizza confusamente; i suoi cristalli sono incolori, deliquescenti, di sapore acidissimo; si decompongono ad una temperatura maggiore di 150°. Gli acidi nitrico e idroclorico non lo decompongono anche a caldo. La sua soluzione trattata col nitrato di barite e col cloruro di bario produce dell'iposolfobenzoato di barite.

**Acido nitrobenzoico o iponitrobenzoico.** $=HO,C^{14}H^4O^3,AzO^4$ — L'acido benzoico trattato con un eccesso d'acido nitrico concentrato e bollente, vi si scioglie colorandosi di rosso e dando luogo allo sviluppo di vapori. Proseguendo l'ebullizione per diverse ore, la produzione del biossido d'azoto va sempre più diminuendo, e infine la colorazione sparisce. Allora la soluzione deposita abbondantemente col raffreddamento dei cristalli simili a quelli dell'acido benzoico. Trattando questi cristalli coll'acqua bollente e facendoli ripetutamente cristallizzare, si ottiene l'acido Nitro-benzoico puro.

Quest'acido deve considerarsi come dell'acido benzoico che abbia perduto un equiv. d'idrogeno e acquistato invece un equivalente d'acido ipoazotico. È monobasico; i suoi cristalli sono bianchi e riuniti in massa, poco solubili nell'acqua fredda, assai più nella bollente, solubilissimi nell'alcool e nell'etere. Si fondono a 110° e cominciano a sublimarsi a 127°. L'acido puro si sublima senza modificarsi; il cloro non lo attacca.

I Nitrobenzoati sono la maggior parte solubili nell'acqua e nell'alcool, cristallizzabili, e fanno esplosione col riscaldamento. Riscaldati moderatamente forniscono del nitrobenzide.

**Acido Bromobenzoico.** $=2HO,C^{28}H^9BrO^6$

Quest'acido scoperto da Peligot è puro bibasico, e allo stato cristallizzato contiene due equivalenti di acqua.

Si ottiene introducendo un tubo aperto ripieno di bromo in un vaso contenente del benzoato d'argento secco, e abbandonando la reazione a se stessa dopo aver ben chiuso il recipiente. Il bromo si evapora alla temperatura ordinaria ed è immediatamente assorbito dal benzoato di argento. Il prodotto trattato coll'etere cede a questo dissolvente l'acido Bromobenzoico, e del bromuro d'argento resta indisciolto. La soluzione eterea lascia coll'evaporazione un liquido bruniccio oleoso, che non tarda a divenir cristallino. Così ottenuto, l'acido Bromobenzoico contiene sempre una piccola quantità d'acido benzoico ed una sostanza oleosa che lo colorisce. Per ottenerlo perfettamente puro si satura con della potassa, e dopo avere scolorito la soluzione con del carbone animale si decompone per mezzo dell'acido nitrico che mette l'acido puro in libertà. Ecco come si produce quest'acido. I vapori di bromo decompongono l'acido benzoico e l'ossido d'argento. Due equivalenti d'ossigeno di due equiv. d'ossido d'argento si combinano cogli elementi di due equiv. d'acido benzoico, mentre si formano due equiv. di bromuro di argento. Nel tempo stesso altri due equiv. di bromo reagiscono sugli elementi dello stesso acido benzoico, uno di essi combinandosi ad un equivat. d'idrogeno e l'altro prendendo il posto di questo elemento, per cui ne resulta un equiv. d'acido di Bromobenzoico ed uno d'acido bromidrico.

$2AgO,C^{28}H^{10}O^6=$ due equiv. di Benzoato d'argento.

Due equiv. di bromo reagendo su di essi producono

$2AgBr,C^{28}H^{10}O^6$ .

Infatti

| | |
|---|---|
| $C^{28}H^{10}O^{8}=$ | $C^{28}H^{9}O^{8}+H$ |
| 2 eq. di bromo | $Br \quad +Br$ |
| producono . . . . . | $C^{28}H^{9}BrO^{8}+HBr$ Acido Bromobenzoico. |

L'acido Bromobenzoico cristallizza confusamente; è incoloro, si fonde a 100° e si sublima a 250° lasciando un residuo carbonoso, è poco solubile nell'alcool e si scioglie nell'etere e nello spirito pirolegnoso. È infiammabile e brucia con fiamma fuliginosa contornata di verde. La sua soluzione non precipita il nitrato di argento.

**Acidi Clorobenzoici.** — Quando si espone l'acido benzoico all'azione del cloro gassoso sotto l'influenza dei raggi solari, esso è attaccato molto lentamente. Non ostante Stenhouse s'è assicurato che il cloro vi si sostituisce all'idrogeno, equivalente ad equivalente, ma che l'azione cessa dopo che tre equivalenti d'idrogeno sono stati rimpiazzati da tre di cloro. In tal modo produconsi tre acidi diversi della seguente composizione

$C^{14}H^{4}ChO^{5}$
$C^{14}H^{3}Ch^{2}O^{5}$
$C^{14}H^{2}Ch^{3}O^{5}$

Berzelius propone di distinguerli coi nomi di Acidi Clorobenzoico, Bi e Tri-clorobenzoico.

**Prodotti della decomposizione dell' acido Benzoico**

**Benzole o Benzina** $C^{12}H^{6}$ — *Fene.* Questo corpo scoperto da Mitscherlich è il prodotto principale dell'azione del calore sopra un miscuglio d'acido benzoico e idrato di calce.

Per ottenerlo convenientemente, si distilla un miscuglio intimo di una p. d'acido benzoico cristallizzato e tre p. d'idrato di calce; e si rettifica il prodotto oleoso con una nuova distillazione sull'acqua o sulla calce viva.

L'idrato di calce reagendo sull'acido benzoico, gli toglie due equiv. d'acido carbonico, e lo trasforma in Benzina.

$C^{12}H^{6}=$ Benzina
$C^{2} \quad O^{4}=2$ equiv. d'ac. Carbonico

$C^{14}H^{6}O^{4}=$Ac. Benz. cristallizzato

La Benzina è un liquido incoloro, limpido, di odore etereo, assai volatile poichè bolle a 86°, del peso specifico di 0,85. A 0° si rappiglia in una massa cristallina che ritorna liquida a +7°. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere, è inalterabile all'azione degli acidi idrati.

**Benzone.** = $C^{12}H^{5}O$. — Questo è un altro prodotto della decomposizione dell' acido benzoico. È stato scoperto da Mitscherlich e Peligot, e si ottiene nella distillazione del benzoato di calce.

La benzina è il primo prodotto della decomposizione, ma il benzone gli succede ben tosto quando si opera a fuoco nudo, ed è accompagnato da un carburo d'idrogeno cristallino, che studieremo in seguito sotto il nome di naftalina.

La reazione che produce il benzone accade fra l'acido benzoico anidro e la calce, questa togliendo al primo un'equivalente d'acido carbonico. Infatti.

$C^{12}H^{5}O=$Benzone
$C \quad O^{2}=$Acido Carbonico

$C^{14}H^{5}O^{3}=$Acido Benzoico anidro

La Benzina che si produce nel primo periodo dell'operazione, deve attribuirsi all'acqua che il benzoato di calce contiene. Infatti supponendo che gli elementi di questa entrino nella reazione, si riproducono esattamente le circostanze per le quali essa ha origine. Per separare il Benzone dalla naftalina che lo accompagna, si espone il liquido ottenuto ad un freddo di —20°. A questa temperatura la naftalina cristallizza, ed allora per mezzo di una pipetta si separa il Benzone rimasto liquido.

È desso un liquido oleoso, viscoso, incoloro o leggiermente giallastro, più pesante dell'acqua. Il cloro e l'acido solforico lo decompongono, l' acido nitrico e l'idraiodi potassa non lo alterano.

Digitized by Google

**Composti e derivati della Benzina**

**Cloruro di Benzina.**=$C^{12}H^6Ch^6$ Quando si espone la benzina all'azione del cloro gassoso sotto l'influenza dei raggi del sole, essa rappigliasi in una massa cristallina consistente in Cloruro di Benzina.

Questo composto è incoloro, cristallizzabile, fusibile a 132°, bolle a 288° e si decompone in parte. È solubile nell'alcool e nell'etere, e cristallizza facilmente dalla sua soluzione eterea.

**Clorobenzide.** — $C^{12}H^5Cb^5$.

È un liquido oleoso, che si prepara distillando il cloruro di benzina su dell'idrato di calce. Bolle a 210°; la sua densità è di 1,57, quella del suo vapore di 6,370.

Il bromo forma dei composti corrispondenti colla benzina.

**Solfobenzide.** $C^{12}H^5SO^2$. Facendo giungere dei vapori di acido solforico anidro sulla benzina, accade una reciproca decomposizione: la benzina perde un'equiv. d'idrogeno, che combinandosi ad un equiv. d'ossigeno dell'acido solforico forma dell'acqua, e le parti rimanenti si combinano per costituire un'equivalente di Solfobenzide.

Il prodotto della reazione consiste in un liquido viscoso dal quale una grande quantità d'acqua separa il Solfobenzide sotto forma di precipitato. Si raccoglie, si scioglie nell'etere, e coll'evaporazione del liquido si ottiene cristallizzato.

È un corpo neutro, incoloro, inodoro, fusibile a 100°, volatile ad una temperatura maggiore senza alterarsi.

**Acido Iposolfo benzidico.** = $C^{12}H^5S^2O^5$

Quest'acido resta nel liquido da cui si deposita il solfobenzide. Può anche ottenersi direttamente trattando la benzina coll'acido solforico idrato. Per isolarlo si decompone l'iposolfobenzoldato di rame coll'idrogeno solforato. È un liquido molto acido, che cristallizza quando si evapora fino a consistenza siropposa. Può resistere ad una temperatura di 200° senza decomporsi.

**Nitrobenzide.** = $C^{12}H^5AzO^4$. — Facendo reagire a caldo dell'acido nitrico fumante sulla benzina, e versando un'eccesso di acqua sulla soluzione formatasi, questo composto cade al fondo del vaso a misura che il liquido si raffredda.

È un liquido giallo, del peso specifico di 1,209, di un sapor dolce pronunziato, di odore di cannella, solubile nell'alcool e nell'etere, insolubile nell'acqua. Bolle a 223°, cristallizza a +3°. L'acido solforico concentrato lo decompone, gli alcali non l'alterano. La sua formazione è dovuta ad una reazione analoga a quella che produce il solfobenzide.

## *Prodotti della decomposizione dell'Idruro di Benzoile.*

**Idrobenzamide.** = $C^{42}H^{18}Az^2$ — Laurent osservò che esponendo ad una temperatura di 40° o 50° un miscuglio di un vol. d'idruro di benzoile e 20 vol. d'ammoniaca caustica concentrata, in un vaso ermeticamente chiuso, si forma a capo di alcune ore una massa cristallina costituita in gran parte del composto di cui si tratta. Questa massa cristallina lavata prima con etere e quindi disciolta nell'alcool, somministra colla spontanea evaporazione l'Idrobenzamide in cristalli regolari. La formazione di questo composto si spiega facilmente. Tre equivalenti d'idruro di benzoile si decompongono con due equivalenti d'ammoniaca in idrobenzamide ed acqua.

Infatti

3 equiv. d'Idruro. $=C^{42}H^{18}O^6$
2 eq. d'Ammoniaca. $=Az^2H^6$

$C^{42}H^{18}Az^2+6HO$
Idrobenzamide

L'Idrobenzamide cristallizza in ottaedri o in prismi romboidali incolori, inodori e insipidi. Si fonde a 110°, brucia con fiamma fuliginosa, è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, quasi insolubile nell'etere. La sua soluzione alcoolica si decompone coll'ebullizione in ammoniaca e idruro di benzoile. L'acido idroclorico lo converte rapidamente coll'ajuto di un piccolo calore in idruro di benzoile e sale ammoniaco.

**Benzidramide.** — Quando si prepara l'idrobenzamide con dell'essenza di mandorle amare bruta, si ottiene una massa resinosa giallastra, formata d'un miscuglio d'*Idrobenzamide*, di *Benzidramide*, d'*Azobenzoile* e d'*Azotide Benzoilico*.

Il Benzidramide ha la stessa composizione dell'idrobenzamide. La composizione dell'Azobenzoile è espressa dalla formola $C^{42}H^{15}Az^2$, e quella dell'Azotide benzoilico da $C^{14}H^5Az$. Questi composti hanno poca importanza.

**Idruro di solfobenzoile.** = $H,C^{14}H^5S^2$ — È dell'idruro di benzoile nel quale due equiv. d'ossigeno del benzoile sono rimpiazzati da due equivalenti di zolfo. Laurent ha ottenuto questo composto, sciogliendo un volume d'essenza di mandorle amare bruta in 8 a 10 volumi d'alcool, ed aggiungendo a poco a poco un volume di solfuro d'ammonio. Il liquido s'intorbida prontamente e precipita una polvere bianca simile a della farina. Versando questo precipitato su di un filtro e lavandolo ripetutamente con alcool bollente, resta dell'idruro di solfobenzoile puro.

Questo corpo è solido, bianco, polverulento; esaminato al microscopio si presenta formato di piccoli grani rotondi senza traccia di cristallizzazione. Sembra sprovvisto di odore, ma le mani che lo hanno toccato ne prendono uno assai disgustoso e alquanto simile a quello dell'aglio È insolubile nell'acqua e nell'alcool, solubile nell'etere. A 95° si fonde, e ad una temperatura maggiore si colorisce di giallo rossastro e si decompone. L'acido nitrico coll'ajuto di un leggiero calore lo decompone in acido benzoico e acido solforico.

**Idruro di Solfabenzoile.** Questo composto è cristallino; si ottiene sciogliendo l'essenza di mandorle amare in 4 o 5 volumi d'etere, aggiungendo un volume di solfuro di ammonio, e abbandonando il miscuglio a se stesso per quindici giorni o un mese. Si forma una crosta bianca cristallina che è necessario disciogliere e far cristallizzare nell'etere per purificarla. L'Idruro di solfabenzoile può essere considerato come un composto di 6 equivalenti d'idruro di solfobenzoile o di un equiv. d'idrobenzamide.

$$6\,(H,C^{14}H^5S^2)+C^{42}H^{15}Az^2.$$

**Benzimide.** = $C^{28}H^6O^2$. — Questa sostanza è stata scoperta da Laurent nell'essenza bruta di mandorle amare. Cristallizza in aghi bianchi leggerissimi, dotati dello splendore della perla.

## *Composti isomeri del Benzoile.*

**Benzile.** = $C^{14}H^5O^2$. — Questo corpo ha la stessa composizione del benzoile, ma non è capace di formare le combinazioni di questo radicale, e non è possibile ottenerlo dall'idruro di benzoile naturale. È invece somministrato da un isomero di questo composto, cioè dalla benzoina, sostanza che ottiensi per l'azione degli alcali sull'essenza di mandorle amare contenente dell'acido cianidrico.

Per ottenerlo si fa passare una corrente di cloro nella benzoina fusa, finchè non si sviluppa più acido cloridrico. Dopo il raffreddamento si scioglie la massa cristallina nell'alcool bollente, che abbandona il Benzile puro.

Cristallizza in prismi a sei facce di color giallo di zolfo, inodori, insipidi, insolubili nell'acqua, solubili nell'alcool e nell'etere. Si fonde a 90° o a 92°, s'infiamma facilmente e brucia con fiamma rossa fuliginosa. Ha la durezza dello zucchero, e sgretola sotto i denti.

L'acido solforico lo scioglie senza alterarlo, la soluzione acquosa di potassa caustica non ha azione su di lui, mentre la soluzione alcoolica lo scioglie, lo colorisce in violetto, e lo converte in

**Acido benzilico.** = $HO,C^{28}H^{11}O^5$. — La formazione di quest'acido si spiega, ammettendo che sotto l'influenza della potassa due equival. di benzile si combinino a due equiv. d'acqua. Infatti

$C^{28}H^{10}O^4$ = 2 equiv. di Benzile
$HO+HO$ = 2 equiv. d'Acqua

$HO,C^{28}H^{11}O^5$ = acido Benzilico idrato

Quest'acido appena formato si combina all'eccesso della potassa impiegata: per isolarlo si decompone il Benzilato di potassa disciolto nell'acqua bollente, per mezzo dell'acido cloridico. Col raffreddamento del liquido l'acido cristallizza in romboedri trasparenti incolori, ovvero in lunghi

aghi prismatici. È poco solubile nell'acqua a freddo, si scioglie con più facilità nell'acqua bollente. Si fonde a 120°; una temperatura maggiore lo decompone, e fra i prodotti della sua decomposizione si riscontra l'acido benzoico. L'acido solforico concentrato lo scioglie a freddo colorandolo in un bel rosso cremisi.

**Ossido Benzoico.** — Con questo nome Stenhouse distinguo un composto isomero del benzile, che ha ottenuto recentemente nella distillazione del benzoato di rame.

Il prodotto di questa distillazione consiste in una massa cristallina composta di acido benzoico, e d'un olio pesante simile alla benzina e dotato dello stesso odore. Per isolarne l'Ossido Benzoico si spreme fra della carta sugante, che s'imbeve dell'olio, e quindi si agita in una soluzione bollente di carbonato di soda.

L'acido benzoico si discioglie, e l'ossido benzoico costituisce il residuo; allora si raccoglie, si lava con acqua e si fa cristallizzare nell'alcool o nell'etere per mezzo d'una spontanea evaporazione.

L'Ossido Benzoico cristallizza in prismi romboidali obliqui, duri, che sgretolano sotto i denti. È dotato di un debole odore di geranio, si fonde a 70°, ed è capace di sublimarsi. Differisce dal benzile, perchè mentre questo fuso coll'idrato di potassa produce del benzilato di potassa, esso invece si trasforma in acido benzoico dando luogo a uno sviluppo d'idrogeno.

**Benzoina.** $=C^{14}H^{6}O^{2}$. — È isomera coll'idruro di benzoile. Si forma per l'azione degli alcali, del solfuro di sodio, e del cianuro di potassio sull'essenza di mandorle amare contenente dell'acido cianidrico. L'idruro di benzoile puro non la produce.

La miglior maniera di prepararla consiste nel fare un miscuglio di volumi eguali di essenza pura, a cui sia stato aggiunto precedentemente dell'acido cianidrico, e di una soluzione alcoolica di potassa. Il miscuglio si rappiglia in una massa cristallina, che si purifica con delle ripetute cristallizzazioni nell'alcool. Si ottiene così un peso di Benzoina eguale a quello dell'essenza impiegata.

La parte dell'acido cianidrico nella formazione della Benzoina è intieramente oscura; ma è un fatto che la sua presenza è indispensabile. Nello stesso modo, è inesplicabile l'azione della potassa in siffatta trasformazione.

La Benzoina cristallizza in prismi incolori e trasparenti dotati di molto splendore, non ha odore nè sapore, si fonde a 120°, e distilla inalterata ad una temperatura maggiore; è infiammabile e brucia con fiamma fuliginosa. È insolubile nell'acqua fredda, vi si discioglie in piccola quantità a caldo, ed è solubile nell'alcool.

## Cinnamile $=C^{18}H^{7}O^{2}$—Ci

Questo radicale organico ha moltissima analogia col precedente. I suoi composti traggono origine dall'Essenza di cannella, che è il suo idruro, e che somiglia moltissimo all'essenza di mandorle amare.

**Idruro di cinnamile o essenza di cannella** $=H,C^{18}H^{7}O^{2}$— Questa essenza si ottiene, rettificando convenientemente il prodotto della distillazione sull'acqua della scorza del *Laurus Cinnamomum*, o dei fiori e della scorza del *Cassiere*. (1) È gialla, più pesante dell'acqua, il suo odore somiglia quello della cannella, il suo sapore è dolciastro e abbruciante. Si solidifica a $-5°$, e a $-20°$ forma de' bei cristalli. Esposta all'aria assorbe dell'ossigeno e si trasforma in acido cinnamico. Si scioglie in piccola quantità nell'acqua, formando una soluzione che trattata con una soluzione acquosa d'ioduro di potassio fornisce dei cristalli rosso bruni composti di un equiv. d'ioduro di potassio e sei equivalenti d'ioduro di essenza di cannella ($KI,6CiHI$).

L'Essenza di cannella differisce essen-

(1) Secondo le analisi di Mulder l'essenza di cannella bruta del Ceylan, o di Java, ha la seguente composizione $C^{20}H^{10}O$.

Quest'essenza assorbendo l'ossigeno dell'aria dà origine a dell'acido cinnamico, a due resine diverse, o ad un'olio $C^{18}H^{8}O^{2}$ che ha la stessa composizione dell'essenza di cannella rettificata esaminata da Dumas e Peligot, e da essi considerata come l'idruro di cinnamile. Le due resine hanno per formole $C^{36}H^{17}O$ e $C^{9}H^{10}O^{2}$.

zialmente dalla essenza di mandorle amare per la proprietà di combinarsi anche all' ordinaria temperatura agli acidi nitrico e idroclorico, formando dei composti cristallizzati e di una composizione costante. Si combina anche all'ammoniaca formando un composto polverulento, che racchiude un equiv. di ciascuno dei componenti. L' Idruro di Cinnamile funziona dunque come l'ammoniaca verso gli acidi, e come un'idracido verso le basi.

Se si sottopone l' Essenza di cannella all'azione dell'acido nitrico a caldo, si sviluppa tosto un' odore fortissimo di mandorle amare, e scaldando fino al termine dell'azione, si trova nel residuo una quantità considerevole d'acido benzoico.

Sotto l'azione dell'acido solforico e del bicromato di potassa, l' essenza di cannella si converte in acido benzoico ed acido acetico.

Il cloro le fa subire delle importanti alterazioni che meritano un esame speciale.

**Acido Cinnamico.** = $HO,C^{18}H^7O^3$=HO,CIO — Quest'acido resulta dalla combinazione del cinnamile con un eq. d' ossigeno. Si riscontra in tutte le vecchie essenze di cannella, dove si è formato per l'azione dell'ossigeno dell' aria. È stato lungo tempo confuso coll' acido benzoico. Fremy ha constatato la sua presenza anche nei balsami del Tolù e del Perù. Si ottiene esponendo all' aria l' essenza di cannella. A misura che si forma, si raccoglie, quindi si scioglie nell'acqua bollente, si filtra la soluzione, e si fa cristallizzare per raffreddamento. Questa operazione che ha specialmente per iscopo di liberarlo dall' essenza di cui è impregnato, e che resta sul filtro, dev'essere ripetuta diverse volte, finchè l'acido non si deposita in lamine bianche e trasparenti.

Si può anche ottenere trattando l' olio del balsamo del Perù con una soluzione alcoolica di potassa, evaporando a secchezza, ripigliando il cinnamato di potassa con acqua bollente e quindi decomponendone la soluzione con acido idroclorico. L' acido Cinnamico cristallizza allora per raffreddamento.

Quest'acido è in piccole lamine perlacee perfettamente incolore, di sapore aromatico ed agro. È meno solubile nell'acqua dell'acido benzoico, ma è solubilissimo nell'alcool e nell'etere. Nell'alcool cristallizza in grandi prismi romboidali. Si fonde a 129°, entra in ebullizione a 293° e distilla senza lasciare residuo. Scaldato lentemente si sublima.

Trattato a caldo coll' acido nitrico dà luogo ad un' abbondante sviluppo di vapori rutilanti, e si trasforma prima in idruro di benzoile e poscia in acido benzoico.

I sali che l'acido Cinnamico forma colle basi (*Cinnamati*), hanno grande analogia coi benzoati. In essi l'equivalente d'acqua dell'acido idrato è rimpiazzato da un equiv. d'ossido.

## *Composti nei quali l'idruro di Cinnamile funziona come base.*

**Nitrato d'idruro di cinnamile.** =$C^{18}H^7O^2,AzO^5$+aq — Questa combinazione si produce ponendo in contatto l'essenza di cannella pura coll' acido nitrico concentrato e incoloro.

Agitando le due sostanze, la combinazione non tarda ad accadere; l'essenza si rappiglia in massa solida e cristallina formata di laminette giallastre, che possono sgocciolarsi e disseccarsi fra della carta sugante.

Se allora si sciolgono nell' alcool bollente, si ottengono per raffreddamento cristallizzate in lunghi prismi romboidali o obliqui.

Questi cristalli costituiscono il nitrato d'idruro di cinnamile puro. Essi alteransi spontaneamente dopo un certo tempo, sviluppando dell'acido iponitrico e dell'idruro di benzoile. Tale decomposizione si può affrettare per mezzo di un leggiero riscaldamento. L' acqua li decompone immediatamente in idruro di cinnamile ed in acido nitrico.

**Idroclorato d'idruro di cinnamile.** =$C^{18}H^7O^2$,HCh. — Questo composto si forma facendo passare una corrente di gas acido idroclorico attraverso l' essenza di cannella, la quale si rappiglia dopo un certo tempo in massa solida e cristallina.

Digitized by Google

### *Composto in cui l'Idruro di Cinnamile funziona come acido.*

L'essenza di cannella forma col gas ammoniaco una combinazione solida, secca, e suscettibile di essere ridotta in polvere. Questa sostanza non si altera minimamente all'aria e non è decomposta dall' acqua. È solubile nell' alcool e nell' etere, dai quali cristallizza coll'evaporazione in fiocchi setacei. È probabile che abbia la seguente composizione.

$$AzH^4O,C^{18}H^8O^2$$

### *Derivati dei composti del Cinnamile.*

**Clorocinose.**=$C^{18}H^4Ch^4O^2$.— Sottoponendo l'essenza di cannella all'azione del gas cloro all' ordinaria temperatura, il liquido si riscalda moltissimo e imbrunisce sviluppando dell' acido cloridrico, quindi si addensa e l'azione cessa. Se allora si distilla lentamente il prodotto proseguendo l'azione del gas cloro, si ottiene in primo luogo un liquido incoloro, fluidissimo, che produce una massa cristallina solubile nell'acqua quando si pone in contatto d'una soluzione di potassa caustica. Dumas considera questo primo prodotto formato essenzialmente di *Cloruro di cinnamile*, corrispondente al cloruro di benzoile, ma non è riuscito a separarlo dai prodotti accidentali che lo accompagnano.

Seguitando la distillazione, si ottiene un'olio bruno, dotato, ad un grado molto inferiore, della stessa proprietà verso la potassa. Se si raccolgono tutti i prodotti della distillazione totale, e si sottopongono nuovamente a delle ripetute distillazioni seguitando costantemente a farvi agire il cloro, si ottiene infine un prodotto volatile, che cristallizza per raffreddamento in lunghi aghi bianchi. È questo il Clorocinose di Dumas, il quale può essere considerato come dell' idruro di cinnamile in cui quattro equiv. d'idrogeno sono stati rimpiazzati da 4 equiv. di cloro.

**Acido Nitrocinnamico.** = $HO,C^{18}H^6O^3,AzO^4$. — Resulta dalla combinazione degli elementi dell'acido nitrico e dell' acido cinnamico meno un equivalente di acqua. Si prepara aggiungendo dell'acido cinnamico in polvere a dell' acido nitrico concentrato, avendo cura di impedire che la temperatura s' innalzi al di sopra di 60°. L'acido cinnamico da prima si scioglie, quindi il miscuglio si riscalda, e se ne separa una sostanza cristallina, che si lava con acqua e si scioglie nell'alcool.

L'acido Nitrocinnamico si separa da questa soluzione allo stato cristallino. È bianco, leggiermente giallastro, fusibile a 270°; al di sopra di questa temperatura entra in ebullizione e si decompone. È quasi insolubile nell'acqua bollente ed è appena solubile nell'alcool, giacchè richiede 327 parti di questo liquido a 20° per disciogliersi, mentre l'acido cinnamico si scioglie in 4,2 parti.

I Nitrocinnamati alcalini si sciolgono facilmente nell'acqua; gli altri sali sono poco o punto solubili in questo liquido e fanno esplosione col riscaldamento. L' etere dell'acido nitrocinnamico può essere ottenuto scaldando quest'acido con venti parti d'alcool e una piccola quantità d'acido solforico durante varie ore, ad una temperatura che non deve oltrepassare 80°. L'acido si discioglie, e col raffreddamento lascia depositare il nitrocinnamato d'ossido d'etile in cristalli prismatici. Quest' etere si fonde a 136°, e bolle a 300° decomponendosi in parte. L'ammoniaca non lo decompone. Quando si aggiunge più d'una parte d'acido cinnamico a 8 parti d'acido nitrico, la temperatura s'innalza al di sopra di 60° e si forma dell'acido nitrobenzoico ed un altro acido che non è anche stato esaminato.

**Cinnamene o Cinnamina.** $C^{16}H^8$. Questo carburo d' idrogeno si ottiene nella distillazione di un miscuglio intimo d'una parte di acido cinnamico cristallizzato e quattro di baryte. Questa base toglie due equiv. d'acido carbonico agli elementi dell'acido cinnamico idrato, e lo trasforma in Cinnamene. Infatti

$C^{16}H^8$ Cinnamene
$C^2O^4$ 2 equiv. d'Acido Carbonico.

$C^{18}H^8O^4$ Acido Cinnamico idrato.

Il Cinnamene è un liquido incoloro e volatile dotato di un'odore simile a quello del benzene. È inalterabile all'aria, ed entra in ebullizione a 140°. Il cloro e il bromo vi si combinano formando dei composti definiti.

Il Cinnamene è anche uno dei prodotti della distillazione secca del cinnamato di rame.

## Cumile $=C^{20}H^{11}O^2=Cu$

Il Cumile è il radicale ipotetico che Gerhardt e Cahours hanno assegnato all'essenza di Cumino, ed ai composti che ne derivano. Presenta la più grande analogia coi radicali benzoile e cinnamile.

L'essenza ossigenata di Cumino, che ottiensi colla distillazione sull'acqua dei semi del *Cuminum cyminum*, dev'essere considerata come l'idruro del radicale supposto. Questo prodotto trattato con un alcali caustico, a guisa delle essenze di mandorle amare e di cannella, perde un equiv. d'idrogeno e ne acquista invece uno di ossigeno passando allo stato di acido cuminico, analogo all' acido benzoico.

Il Cumile forma inoltre dei composti definiti col cloro e col bromo, ond'è che può stabilirsi la serie seguente.

Cumile $=C^{20}H^{11}O^2$
Idruro di Cumile o
Essenza di Cumino $=H,C^{20}H^{11}O^2$
Acido Cuminico $=C^{20}H^{11}O^2,O$
Acido Cum. idrato $=HO,C^{20}H^{11}O^2,O$
Cloruro di Cumile $=C^{20}H^{11}O^2,Ch$
Bromuro di Cumile $=C^{20}H^{11}O^2,Br$

**Idruro di cumile o essenza di cumino ossigenata** $=H,C^{20}H^{11}O^2$.

L'essenza che i semi del cumino forniscono colla distillazione sull'acqua è formata di due olj. Uno di questi è un carburo d'idrogeno, che studieremo in seguito sotto il nome di *cimene*, l'altro è ossigenato e costituisce l'Idruro di Cumile. Per separare questo prodotto dal primo; si distilla l'essenza bruta in un bagno d'olio scaldato a 200°, mantenendolo a questa temperatura finchè il liquido cessi di distillare; allora si distilla rapidamente il residuo in una corrente d'acido carbonico e si raccoglie il prodotto in un recipiente che chiuda ermeticamente.

L'Idruro di Cumile è un liquido incoloro o leggiermente giallo, fornito di un odore molto forte e persistente di cumino, di sapore acre ed abbruciante. Macchia la carta come tutti gli olj essenziali. Bolle a 220°. Mantenendolo lungo tempo in ebullizione in contatto dell' aria, si colorisce resinificandosi e producendo acido cuminico.

L'idrato di potassa lo trasforma in cuminato alla temperatura dell' ebullizione; questa trasformazione è quasi istantanea ed accompagnata da abbondante sviluppo d'idrogeno, quando si fa cadere l'essenza di cumino sulla potassa fusa.

L' acido cromico, e il cloro umido lo trasformano egualmente in acido cuminico.

L' acido nitrico agisce in un modo simile, l'acido solforico concentrato gli comunica un color rosso cupo; aggiungendo dell'acqua al miscuglio se ne separa una sostanza viscosa di color bruno.

**Acido cuminico** — $HO,C^{20}H^{11}O^3$.= Si prepara facendo fondere della potassa caustica e versandovi sopra goccia a goccia dell'essenza di cumino. Questa si solidifica intieramente sviluppando dell'idrogeno. Si scioglie allora la massa nella acqua e si toglie con una pipetta la piccola quantità d'essenza che non s'è solidificata. In seguito, si aggiunge al liquido un leggiero eccesso d' acido nitrico, che precipita tutto l'acido cuminico in forma di fiocchi bianchi o giallastri, a seconda della purità dell'essenza impiegata. Si versa il precipitato su di un filtro, e dopo averlo convenientemente lavato si scalda in una cassula. Allora l'acido entra in fusione, e l'acqua che vi aderiva si separa. Col raffreddamento si solidifica, e l'acqua che vi rimane al di sopra può essere facilmente decantata. Finalmente si distilla per purificarlo dalla resina che lo imbratta, e si fa cristallizzare nell'alcool.

L'acido Cuminico cristallizza in lavole prismatiche bianchissime e di bellissimo aspetto; il suo sapore è decisamente acido, il suo odore è debolissimo, entra in fusione a 92°, e distilla senza alterarsi. Il suo vapore è acido e soffocante, si sublima producendo dei lunghi aghi. È quasi

Digitized by Google

insolubile nell'acqua fredda, l'acqua bollente ne scioglie una piccola quantità che si precipita col raffreddamento. L'alcool e l'etere lo sciolgono facilmente. L'acido solforico concentrato scioglie l'acido cuminico senza colorarsi, quando questo è puro.

Sottoposto alla distillazione secca con un eccesso di barite caustica, l'acido cuminico fornisce un'idrogeno carbonato analogo al benzole, al quale Gerhardt e Cahours danno il nome di *Cumene*.

**Cuminati.** — L'acido Cuminico è un acido assai energico; la sua energia è eguale a quella dell'acido benzoico. Cogli ossidi metallici produce dei sali ben caratterizzati, che ottengonsi sia direttamente sia per doppia decomposizione. I più conosciuti sono i Cuminati di potassa, d'ammoniaca, di barite e d'argento, nei quali l'equivalente dell'acqua d'idratazione è rimpiazzato da un equivalente d'ossido metallico.

**Cloruro di cumile o Clorocuminole.** $C^{20}H^{11}O^{3}$, Ch. Facendo passare alla luce diffusa del cloro secco nell'idruro di cumile, il gas è assorbito, e nel tempo stesso si sviluppa dell'acido cloridrico.

Il prodotto è giallastro, più pesante dell'acqua, di odor forte, si altera rapidamente all'aria umida producendo acido cuminico ed acido cloridrico. Si decompone anche colla distillazione secca. Quando si abbandona all'aria umida una goccia di cloruro di cumile, il giorno dopo si trova trasformata in cristalli d'acido cuminico perfettamente bianchi.

**Bromuro di Cumile.** $C^{20}H^{11}O^{2}$,Br. Il bromo secco agendo sull'idruro di cumile agisce precisamente come il cloro, somministrando un olio più pesante dell'acqua; analogo al cloruro di cumile.

## *Derivati del Cumile*

**Cumene.** = $C^{18}H^{12}$. — Sottoponendo alla distillazione secca un miscuglio intimo di sei parti d'acido cuminico cristallizzato e ventiquattro di barite, si ottiene un liquido perfettamente incoloro, di odore soave e simile a quello del benzole.

Questo liquido refrange considerabilmente la luce, bolle a 144°, e distilla inalterato. La densità del suo vapore è rappresentata da 3,96. La formazione di questo corpo per mezzo dell'acido cuminico è perfettamente identica a quella del benzole coll'acido benzoico. L'acido cuminico idrato, sotto l'azione della barite perde due equiv. d'acido carbonico, e passa allo stato di cumene. Infatti

$$C^{20}H^{12}O^{4}-C^{2}O^{4}=C^{18}H^{12}$$

Il Cumene è insolubile nella acqua, solubilissimo invece nell'alcool, nell'etere e negli olj essenziali. La potassa è senza azione su di esso, sia sciolta che fusa.

**Acido Solfocumenico.** $C^{18}H^{11}S^{2}O^{5}$ Agitando una parte di cumene con due d'acido solforico di Nordhausen, questi due corpi si mescolano, ed il miscuglio si colorisce di rosso. Aggiungendo dell'acqua, il liquido si scolorisce senza che il cumene se ne separi; saturando a caldo la soluzione con del carbonato di barite, si ottiene nel tempo stesso che del solfato di barite, un sale solubile che cristallizza in pagliette perlacee molto risplendenti. Disseccato a 100° questo sale presenta la composizione seguente.

$$BaO,C^{18}H^{11}S^{2}O^{5}$$

L'acido Solfocumenico non è dunque che del cumene in cui un equiv. d'idrogeno è stato rimpiazzato da un equiv. d'acido iposolforico.

Il Solfocumenato di barite è solubilissimo nell'acqua, nell'alcool, e nell'etere. La sua soluzione acquosa non precipita le soluzioni di piombo, di bicloruro di mercurio, e di cloruro di rame.

## Salicile = $C^{14}H^{5}O^{4}$ = Sa

La scoperta dei fatti importanti che hanno indotto a supporre l'esistenza di questo radicale, è dovuta al professor Piria dell'Università di Pisa.

Il Salicile ha una composizione poco diversa da quella della benzoile. Infatti non

È più pesante dell'acqua e il suo peso specifico è eguale a 1,1731. Bolle a 196°. È solubile in ogni proporzione nell'alcool e nell'etere, lo è assai anche nell'acqua. La sua soluzione acquosa scolora la carta di tornasole senza arrossarla, e tinge in paonazzo cupo i sali di sequiossido di ferro, mentre non altera minimamente quelli di protossido di ferro.

L'idruro di salicile agisce come un vero acido, e decompone i carbonati anche all'ordinaria temperatura scacciandone l'acido carbonico. Messo in contatto cogli alcali caustici vi si combina sviluppando calore, e se la soluzione è abbastanza concentrata il composto si separa sotto forma solida. Il potassio fatto agire sull'idruro di salicile ne sviluppa dell'idrogeno e si combina al salicile formando un saliciluro di potassio. Questo fatto svela la natura chimica dell'idruro di salicile. Esso è un vero idracido. È questa la differenza essenziale che esiste fra questo corpo e il suo isomero l'acido benzoico cristallizzato. Le formole seguenti la esprimono nel modo il più chiaro.

$H + C^{14}H^5O^4$. = Acido Idrosalicilico o Idruro di Salicile

$HO + C^{14}H^5O^2,O$ = Acido Benzoico cristallizzato
Benzoile

Il cloro ed il bromo spiegano sull'idruro di salicile un'azione molto energica accompagnata da innalzamento di temperatura e da sviluppo abbondante degli acidi idroclorico, e idrobromico.

L'idruro si trasforma in una massa solida e concreta composta di cloruro e di bromuro di salicile. L'iodio si scioglie abbondantemente nell'idruro di salicile, ma non vi si combina.

**Salicilure.** I composti che resultano dalla reazione dell'idruro di salicile sulle basi metalliche si distinguono col nome di salicilure. I più conosciuti sono quelli di potassio, di ammonio, di bario e di rame. La loro composizione può essere espressa colla form. generale

$$M,C^{14}H^5O^4.$$

**Acido salicilico.** = $HO,C^{14}H^5O^5$ — Quest'acido che nella serie dei composti del salicile costituisce l'ossido di questo radicale, si ottiene fondendo un miscuglio d'idruro e di potassa caustica in eccesso. Sul principio la massa diviene di color rosso cupo, e sviluppa del gas idrogeno come si osserva trattando egualmente l'essenza di mandorle amare. Cessato lo sviluppo gassoso, si toglie la sostanza dal fuoco, si scioglie nell'acqua e si scompone versandovi dell'acido cloridrico.

Allora l'acido Salicilico si precipita in fiocchi cristallini e leggieri che hanno l'aspetto dell'acido benzoico. Per depurarlo basta sciogliere il prodotto bruto nell'acqua bollente, e farlo nuovamente cristallizzare.

Gerhardt ha ottenuto quest'acido sottoponendo la salicina allo stesso trattamento; si sviluppa del gas idrogeno dalla massa fusa, l'idruro di salicile si converte in acido salicilico, lo zucchero in acido ossalico. Ambedue questi acidi restano combinati alla potassa. Versando un acido nella loro soluzione alcalina, l'acido salicilico si precipita e l'acido ossalico resta disciolto nell'acqua madre.

L'acido Salicilico è pochissimo solubile nell'acqua fredda, discretamente nella bollente, solubilissimo nell'alcool e nell'etere. La sua soluzione acquosa colora i sali di perossido di ferro in paonazzo come fa l'idruro di salicile, arrossa vivamente la tintura di laccamuffa, e scompone i carbonati. Ha un sapore dolciastro che irrita la gola e provoca la tosse. L'acido solforico concentrato non lo altera a freddo, ma lo carbonizza col riscaldamento, sviluppando acido solforoso. Esposto all'azione del calore, prima si fonde, poscia si volatizza senza decomporsi: i vapori condensandosi cristallizzano in lunghi aghi bianchi, molto somiglianti all'acido benzoico sublimato.

**Salicilati.** I Salicilati contengono un solo equivalente di base che ha preso il posto dell'acqua che costituiva l'acido allo stato idrato.

Questi sali sono stati studiati molto attentamente da Cahours; quelli a base d'ossido d'etile e d'ossido di metile offrono molta importanza.

*Salicilato d'ossido di etile* o *Etere salicilico*=$AeO,SaO$.

Riscaldato, prima si fonde, quindi si volatilizza; il suo vapore s' infiamma con facilità in contatto dei corpi accesi e brucia con fiamma verde sui margini. Se si riscalda in vasi chiusi si sublima in aghi bianchi e leggieri.

**Bromuro di salicile.**
$C^{14}H^5O^4,Br$. — Questo composto somiglia molto al precedente, e si prepara con un processo analogo, trattando l'idruro di salicile col bromo. Cristallizza in piccoli aghi incolori, ha le stesse reazioni del cloruro e forma pure delle combinazioni definite colle basi.

**Nitrosalicide** $= C^{14}H^5AzO^6 = C^{14}H^5O^4,AzO^4$.

Riscaldando dell' idruro di salicile con acido nitrico alquanto diluito, si manifesta una vivissima effervescenza accompagnata da sviluppo di vapori nitrosi, nel tempo stesso l' idruro diviene più denso e cade in fondo del liquido acido ove prima galleggiava. In tale stato raffreddandosi si assoda in una sostanza gialla e cristallina che è il nitrosalicide bruto. Per depurarlo basta sciogliere tal prodotto nell' alcool bollente e lasciarlo cristallizzare. Allora si presenta in cristalli aghiformi, gialli e lucenti. In questa reazione l'idruro di salicile perde un equiv. d' idrogeno che è rimpiazzato da un equiv. d'acido ipoazotico, di modo che ne resulta un composto di salicile e di quest'acido.

Il Nitrosalicide è di color giallo d'oro, di sapore astringente ed amaro, poco solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool; in contatto delle soluzioni alcaline diviene immediatamente di color rosso di sangue.

## *Derivati del Salicile*

### Derivati dell'Idruro di Salicile

**Salicilimide.** $= C^{42}H^{18}Az^2O^6$. — Questa sostanza è stata scoperta ed analizzata da Ettling. Si prepara versando goccia a goccia dell' ammoniaca in una soluzione alcoolica d' idruro di salicile: il liquido si trasforma in una specie di poltiglia composta di piccoli cristalli gialli aghiformi. Riscaldando il liquido, questi cristalli si disciolgono, e col raffreddamento si formano invece dei prismi di color giallo d' oro e trasparenti, che costituiscono la sostanza di cui si tratta.

La sua formazione resulta dall' azione di due equiv. di ammoniaca sopra tre equiv. d'idruro di salicile, i quali combinandosi producono un equiv. di Salicilimide e sei equiv. d' acqua, come dimostrano le equazioni seguenti.

| | |
|---|---|
| 3 equiv. d'Idruro di Salicile $= C^{42}H^{18}O^{12}$ | $C^{42}H^{18}Az^2O^6$ = Salicilimide |
| 2 equiv. d'Ammoniaca. . $= H^6 \quad Az^2$ | $H^6 \quad O^6$ = 6 equiv. d'Acqua. |

$$C^{42}H^{24}O^{12}Az^2 = C^{42}H^{18}Az^2O^{12}$$

### Derivati dell'Acido Salicilico

**Acido Monobromosalicilico.** $= HO,C^{14}H^4BrO^5$. — Quando si versa goccia a goccia del bromo su dell' acido salicilico ridotto in polvere fine, la massa si riscalda considerevolmente, ed ha luogo uno sviluppo d'acido bromidrico misto ai vapori del bromo. Se si tritura il miscuglio dopo ogni aggiunta di bromo, a fine di rendere più intimo il contatto fra le sostanze in reazione, e si fa cessare l'azione prima che tutto l'acido salicilico sia stato attaccato, si ottiene una sostanza giallastra la quale racchiude l' acido Monobromosalicilico misto ad una piccola quantità d'acido salicilico, da cui si può liberare lavando il miscuglio a più riprese con dell' alcool freddo, impiegato ogni volta in debol proporzione. Il residuo ripreso coll' alcool bollente si discioglie in totalità, e il liquido abbandonato all'evaporazione spontanea, lascia depositare l' acido Monobromosalicilico sotto la forma di piccoli prismi duri e lucenti.

Quest' acido deriva dall' acido salicilico per la sostituzione di un equiv. di bromo ad uno d' idrogeno.

**Acido bibromosalicilico.** $= HO,C^{14}H^3Br^2O^5$. — Se invece di operare come nel caso precedente, si aggiunge al

l'acido salicilico un'eccesso di bromo finchè non si manifesta più alcuna reazione, e che si lasciano per alcune ore i due corpi in contatto, si ottiene un prodotto unico che si purifica per mezzo di ripetute lavature con acqua, la quale toglie l'eccesso del bromo, e poscia con diverse cristallizzazioni nell'alcool.

Questa nuova sostanza, che è l' acido Bibromosalicilico presenta un' assai grande stabilità e contiene un equiv. di bromo di più, ed uno d'idrogeno di meno dell'acido monobromosalicilico.

**Acido tribromosalicilico.** = $HO,C^{14}H^{3}Br^{3}O^{5}$.

Se si riduce in polvere fine l'acido bibromosalicilico, e si espone in un recipiente con un grande eccesso di bromo all'azione dei raggi solari, si ottiene dopo uno spazio di venticinque a trenta giorni un nuovo acido in cui tre equivalenti d'idrogeno dell'acido salicilico primitivo sono stati rimpiazzati da tre equivalenti di bromo. È questo l'acido Tribromosalicilico, che si purifica lavandolo prima con acqua e quindi facendolo cristallizzare ripetutamente nell'alcool. Cristallizza in piccoli prismi giallastri friabili.

**Acidi Monoclorosalicilico** e **Biclorosalicilico.** — Il cloro agisce sull'acido salicilico nello stesso modo che il bromo. Se l'acido salicilico è in eccesso, si ottiene dell'acido Monoclorosalicilico; se il cloro è invece in eccesso si ottiene dell'acido Biclorosalicilico, che come il bibromosalicilico possiede un'assai grande stabilità. L'acido Triclorosalicilico non è anche stato ottenuto, ma è molto probabile che possa ottenersi nelle stesse circostanze dell'acido bromato corrispondente.

**Acido nitrosalicilico** ovvero **Anilico** o **Indigotico**=$HO,C^{14}H^{4}AzO^{7}$

Benchè l'acido Anilico o Indigotico si ottenga ordinariamente nella reazione dell' acido nitrico sull' indaco, la sua composizione lo lega evidentemente alla serie dei composti del salicile. Infatti, può essere considerato come dell'acido salicilico in cui un'equiv. d'idrogeno sia stato rimpiazzato da un equiv. d'acido ipoazotico. Infatti

$$C^{14}H^{5}O^{6}-H+AzO^{4}=C^{14}H^{4}AzO^{7}$$

Acido Salicilico — Acido Anilico

L'acido Anilico è dunque corrispondente per la sua composizione all'acido nitrobenzoico.

Il fatto dimostra la giustezza di questo modo di considerare l'acido anilico, inquanto che esso può ottenersi trattando l' acido salicilico cristallizzato con acido nitrico fumante, avendo cura di raffreddare il recipiente in cui si opera la reazione: l'acido salicilico si scioglie colorandosi di rosso e producendo un certo strepito. Aggiungendo dell'acqua al liquido acido, si separa una sostanza resinoide la quale trattata con acqua bollente, lascia deporre col raffreddamento l' acido Nitrosalicilico cristallizzato, che si ottiene allo stato di perfetta purezza per mezzo di due o tre cristallizzazioni.

L'acido Nitrosalicilico si presenta in forma di aghi bianchi riuniti in gruppi che hanno l'aspetto di stelle. Ha un sapore debolmente acido, amaro e astringente; e quando si scalda con precauzione entra in fusione, e si sublima in aghi bianchi. L' acido Nitrosalicilico fuso cristallizza in tavole esagone ben pronunziate. Gettato sopra un ferro rovente, si decompone producendo una piccola detuonazione, o brucia con fragore. Distillandolo a secco produce acido carbonico e gas azoto senza traccia d'acido idrocianico. È poco solubile nell' acqua fredda, ma solubilissimo nella bollente. Questa soluzione è incolora, arrossa la carta di tornasole, e colora di rosso i sali di perossido di ferro senza cambiare quelli a base di protossido. È insolubile nell' alcool. L' acido nitrico lo trasforma in un nuovo acido detto

**Acido Picrico** o **Amaro di Welter**, che ha la seguente composizione

$$HO,C^{12}H^{2}Az^{3}O^{14}.$$

Fu anche chiamato *acido Carboazotico*, perchè si credè per un certo tempo che non contenesse idrogeno.

Quest'acido cristallizzato nell' acqua si presenta in forma di laminette di color giallo chiaro, fornite di poco splendore; cristallizzato nell' acido nitrico allungato, si ottiene in forma di cristalli ottaedrici duri e risplendenti. È poco solubile nel-

l'acqua fredda, ma lo è assai nell'acqua calda, nell'alcool, e nell'etere. Le sue soluzioni sono gialle ed hanno un sapore acido e amaro, a un dolce calore si fonde e si sublima, si decompone invece ad un calor brusco facendo esplosione. I suoi sali neutri contengono un equiv. di base che rimpiazza l'acqua d'idratazione, e formano quasi tutti delle belle cristallizzazioni. Scaldati rapidamente, specialmente quelli a base alcalina, producono delle esplosioni di una estrema violenza.

**Idrato di Fenile.**$=C^{12}H^6O^2$

Con questo nome Gerhardt distingue il prodotto che si ottiene scaldando dell'acido salicilico con un eccesso di calce. È questo un liquido oleoso, che bolle fra 187° e 188°, e contiene due equiv. di acido carbonico di meno dell'acido salicilico, i quali si sono fissati sulla calce impiegata nella reazione. Infatti

$C^{12}H^6O^2$= Idrato di Fenile
$C^2$ $O^4$= 2 equiv. d'ac. Carbonico

$C^{14}H^6O^6$= Acido Salicilico idrato

È stato distinto col nome d'Idrato di Fenile, perchè si suppone in esso un radicale $C^{12}H^5O$, detto *Fenile*. Perciò la sua formola razionale è$=C^{12}H^5O+HO$.

L'Idrato di Fenile è stato scoperto recentemente da Laurent, fra i numerosi prodotti della distillazione del catrame di carbon fossile.

Sottoposto a diverse reazioni dà origine ad una serie di composti, che hanno la più stretta analogia con quelli del salicile. Fra questi è compreso anche l'acido picrico, che riceve allora il nome di *acido Nitrofenisico*, perchè è considerato come dell'idrato di fenile in cui tre equiv. d'idrogeno sono stati rimpiazzati da tre equiv. d'acido ipoazotico. Infatti

$C^{12}H^6O^2-H^3+Az^3O^{12}=HO,C^{12}H^2Az^3O^{12}$
Idrato di fenile Acido Picrico.

**Derivati del Cloruro e Bromuro di Salicile**

**Clorosamide.**$=C^{42}H^{15}Az^2Ch^3O^6$.

Questo composto è stato ottenuto dal Prof. Piria, facendo passare una corrente di gas ammoniaco ben secco sul cloruro di salicile ridotto in polvere: il gas è assorbito ed il cloruro di salicile si colora di giallo. Nello stesso tempo, verso la estremità del tubo per cui si sviluppa il gas sovrabbondante, si raccoglie dell'acqua, che si condensa sulla interna sua superficie sotto forma di rugiada. Per esaurire l'azione è necessario torre di tempo in tempo la materia dal tubo, polverizzarla e farvi nuovamente passare del gas ammoniaco. Terminata l'operazione si scioglie il prodotto giallo nell'alcool anidro e bollente, e per raffreddamento si ottiene il Clorosamide in piccoli cristalli gialli iridati. Anche in questo caso due equivalenti di ammoniaca reagiscono sopra tre equivalenti di cloruro di salicile. L'ammoniaca si decompone, ed è singolare che il suo idrogeno si combina di preferenza all'ossigeno che al cloro del composto organico, mentre la sua affinità pel cloro è tanto superiore a quella per l'idrogeno. Ciò dipende probabilmente da qualche anomalia di costituzione de'composti del salicile. Si formano sei equivalenti di acqua, e gli altri elementi dei corpi entrati in reazione si combinano formando il Clorosamide, come apparisce dalle equazioni seguenti

3 equiv. di Cloruro di Salicile. $C^{42}H^{15}O^{12}Ch^3$ | $C^{42}H^{15}Az^2Ch^3O^6$=1 eq. di Clorosamide
2 equiv. d'Ammoniaca $H^6$ $Az^2$ | $H^6$ $O^6$=6 equiv. d'Acqua

$C^{42}H^{21}O^{18}Az^2Ch^3=C^{42}H^{21}Az^2Ch^3O^{12}$

Il Clorosamide cristallizza in pagliette di color d'oro, insipide, insolubili nella acqua, solubili nell'alcool e nell'etere. Riscaldato cogli acidi, ovvero cogli alcali, si appropria gli elementi dell'acqua, riproduce l'ammoniaca ed il cloruro di salicile. Anche coll'acqua pura e coll'alcool acquoso si produce lo stesso effetto.

L'alcool anidro non vi esercita alcuna azione.

**Bromosamide.** $=C^{42}H^{15}O^9Br^3Az^2$. — Questo corpo presenta la più grande analogia col precedente, sia per la com-

posizione che per le proprietà. Si prepara con un metodo analogo; e identiche sono le reazioni che danno luogo alla sua formazione.

Il Clorosamide e il bromosamide hanno la stessa costituzione atomica del salicimide, e ne differiscono soltanto perchè in essi tre equiv. di cloro e di bromo rimpiazzano tre equiv. d'idrogeno di questo composto.

### Derivati degli Eteri Salicilici

**Salicilamide** $=C^{14}H^7AzO^4$. — Facendo agire sopra un volume di essenza di Gaultheria procumbens, cinque o sei volumi d'ammoniaca liquida, dopo alcuni giorni i due liquidi si trovano incorporati in un solo. Il miscuglio è di color giallo scuro, ed evaporato a metà del volume primitivo, produce dei cristalli aghiformi. Tirato a secchezza, lascia un residuo bruno e cristallino, il quale sottomesso alla distillazione sviluppa in principio dei vapori ammoniacali, poscia dà un liquido, che raffreddandosi si solidifica in una massa cristallina di color giallo di zolfo. Sciogliendo quest'ultima nell'etere, e abbandonando la soluzione all'evaporazione spontanea, il Salicilamide cristallizza.

L' Ammoniaca reagendo sul salicilato d'ossido di metile ne separa la base organica allo stato d'idrato, e reagendo sugli elementi dell'acido produce un composto, che è all'acido salicilico ciò che il benzamide è all'acido benzoico; racchiude cioè gli elementi dell'acido salicilico anidro e dell'ammoniaca, meno un equivalente d'ossigeno ed uno d'idrogeno, che si sono riuniti nella reazione per formare dell'acqua. Infatti.

$$\begin{array}{rl} \text{Salicilamide.} = C^{14}H^7AzO^4 & \left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^5O^5 = \text{Acido Salicilico anidro} \\ H^3Az = \text{Ammoniaca} \end{array} \right. \\ \text{Acqua} = \quad H \quad O & \end{array}$$

$$C^{14}H^8AzO^5 = C^{14}H^8AzO^5$$

Il Salicilamide depurato con ripetute cristallizzazioni è pochissimo solubile nell'acqua fredda, più solubile nell'acqua bollente, solubilissimo nell'alcool e nell'etere. Riscaldato con precauzione si volatilizza senza scomporsi.

## *Azione del cloro e del bromo sui Salicilati d'ossido di metile e d'ossido d'etile.*

Il cloro ed il bromo agiscono sul salicilato d'ossido di metile sostituendosi ad uno e a due equivalenti d'idrogeno, formando due specie di composti, che Cabours ha distinto coi nomi di

*Salicilato di metilene monoclorato* o *monobromato*,

e di

*Salicilato di metilene bibromato o biclorato.*

I composti bromati sono meglio definiti.

Il **Salicilato di metilene monobromato.** $=C^{16}H^7BrO^6$ fatto bollire con una soluzione concentrata di potassa, si decompone in acido monobromosalicilico, che resta combinato alla potassa, e in spirito pirolegnoso. Infatti, trattando la soluzione con un acido, si ottiene un precipitato che presenta la composizione dello acido monobromosalicilico. Questo fatto dimostra, che il bromo agisce di preferenza sull'acido che sulla base del salicilato d'ossido di metile, e che il prodotto resultante deve considerarsi come del *Monobromosalicilato d' ossido di metile* ($C^2H^3O,C^{14}H^6BrO^5$)

Il **Salicilato di metilene bibromato o Bibromosalicilato d'ossido di metile**

$C^{16}H^6Br^2O^6 = C^2H^3O,C^{14}H^3Br^2O^5$

Si decompone pure per l' azione degli alcali e del calore, ma l'analisi non ha anche dimostrato che il precipitato che ottiensi per l'azione degli acidi sulla soluzione resultante, sia dell'acido bibromosalicilico.

Ciò che abbiamo detto pel salicilato d' ossido di metile deve esattamente ripetersi pel salicilato d'ossido d'etile. Cahours ha

dimostrato l'esistenza del *Monobromosalicilato* e del *Bibromo-salicilato d'ossido d'etile.*

### *Azione dell' acido nitrico sugli Eteri Salicilici.*

Quando si tratta l'olio di Gaultheria, o il salicilato d'ossido di metile artificiale con acido nitrico fumante, la temperatura s'innalza moltissimo, ed ha luogo una viva reazione. Avendo cura di raffreddare il recipiente, lo sviluppo de' vapori nitrosi si fa appena sensibile, e bentosto il liquido si rappiglia in massa cristallina. Lavando questa massa con acqua bollente per ispogliarla d'acido nitrico, e quindi facendola cristallizzare nell'alcool, si ottiene il prodotto allo stato puro. Esso ha la seguente composizione

$$C^{16}H^{7}AzO^{10}$$

Fatto bollire con un eccesso di potassa si decompone in anilato di questa base ed in spirito pirolegnoso; perciò deve considerarsi come l'

**Anilato d' ossido di metile,**

infatti

$C^{14}H^{4}AzO^{9}$=Acido Anilico
$C^{2}H^{3}\ \ O$ =Ossido di Metile

$C^{16}H^{7}AzO^{10}$=Anilato d'ossido di Metile.

La stessa reazione si produce trattando l'etere salicilico coll'acido nitrico fumante. Il prodotto consiste in

**Anilato d' ossido di etile** o *Etere anilico*. $C^{4}H^{5}O,C^{14}H^{4}AzO^{9}$.

### *Decomposizione del Saliciluro di potassio per l' azione dell' aria e dell' acqua.*

**Acido Melanico** $=C^{10}H^{4}O^{5}$. — Il saliciluro di potassio umido esposto all' aria subisce un alterazione importante, per la quale si cuopre di macchie verdastre che poscia divengono nere e invadono tutta la massa. Se si fa l'esperienza in un tubo pieno di gas ossigeno sul bagno a mercurio, si vede diminuire il volume gassoso a misura che l'alterazione progredisce; infine tutto l'ossigeno resta assorbito, e non si sviluppa altra sostanza gassosa in sua vece.

Nessun cambiamento si manifesta in un atmosfera priva di gas ossigeno, ovvero se il saliciluro e l'ossigeno sono perfettamente asciutti. L' acqua e l'ossigeno sono dunque gli agenti indispensabili di questa trasformazione. Quando essa è completa il prodotto ha l'aspetto del nero animale. Se si tratta con acqua pura, si ottiene un liquido che tiene in soluzione l'acetato neutro di potassa, e resta come residuo una polvere nera insolubile, insipida, inodora, solubilissima nell' alcool, nell' etere e nei liquidi alcalini. In quest'ultimo caso le soluzioni sono precipitate dagli acidi, ed allora il corpo nero ricomparisce con tutte le sue proprietà.

È questo l'acido a cui il Prof. Piria ha dato il nome di Melanico, alludendo al suo colore. Esso scompone i carbonati alcalini con sviluppo d'acido carbonico, e produce delle soluzioni di color bruno. Brucia senza fiamma e senza residuo.

La sua formazione è dovuta all' assorbimento operato dal saliciluro di potassio di tre equiv. d'ossigeno e due di acqua. Infatti, se si aggiungono questi elementi a quelli del saliciluro di potassio, si ottengono gli elementi dell' acido Melanico e dell'acetato di potassa presi insieme, come dimostrano le seguenti equazioni.

| | |
|---|---|
| Saliciluro di potassio$=K,C^{14}H^{5}O^{4}$ | $KC^{4}H^{3}O^{4}$=Acetato di potassa. |
| 3 equiv. d'Ossigeno $=\ O^{3}$ | $C^{10}H^{4}O^{5}$=Acido Melanico. |
| 2 equiv. d'Acqua . $=\ H^{2}O^{2}$ | |

$$K,C^{14}H^{7}O^{9}=KC^{14}H^{7}O^{9}$$

Digitized by Google

# STORIA

# DEI CORPI ORGANICI

## PARTE II.

### *DEI CORPI ORGANICI CHE NON POSSONO ESSERE RIUNITI IN SERIE AVENTI PER TIPO DEI RADICALI COMPOSTI*

Divideremo questi corpi in due grandi classi, cioè 1.° in quella dei *Principj immediati organici non organizzabili*, 2.° in quella dei *Principj immediati organici organizzabili*.

### CLASSE PRIMA

#### *Dei Principj immediati organici non organizzabili*

Procederemo nello studio di questi corpi con ordine chimico, cioè a dire scendendo da quelli di composizione più semplice ai più complicati, e ravvicinando fra loro quelli che più si somigliano per le chimiche proprietà. Così riuniremo in sezioni distinte gl' idrogeni carbonati naturali, gli acidi, le basi, e i corpi neutri.

#### SEZIONE I.

##### CARBURI D' IDROGENO NATURALI E LORO DERIVATI.

Si conoscono in chimica organica varj carburi d'idrogeno prodotti dalla vegetazione, e sono per la maggior parte degli *Olj volatili* o *Essenze*. Con questi due nomi si distinguono ordinariamente nei trattati di chimica una classe molto naturale di corpi liquidi, oleosi, leggieri, volatili, e dotati di un odore più o meno forte; però si fa astrazione dalla loro composizione, e si riuniscono nello stesso gruppo dei corpi che hanno la costituzione la più differente e le proprietà chimiche le più diverse. Così, vediamo aggruppati degli idrocarburi a dei corpi della natura degli acidi e degli eteri, e a dei composti le di cui reazioni dimostrano contenere un radicale ossigenato.

Digitized by Google

Questo sistema, ci sembra che non possa più conciliarsi coi progressi della scienza, ed essendoci proposti una classazione basata, per quanto è possibile, sulla costituzione chimica dei corpi, crediamo necessario abbandonarlo. Perciò, abbiamo smembrato l'antica famiglia degli olj essenziali, e situato l'essenze ciascuna nella classe di corpi a cui le sue chimiche proprietà la fanno appartenere, e già abbiamo avuto luogo di studiarne varie nella serie dei corpi esaminati (1).

La sezione dei Carburi d'idrogeno naturali racchiude adunque tutte quelle essenze che i trattati di chimica distinguono col nome d'idrocarburate. Però, siccome l'esperienza e l'analogia dimostrano, che un gran numero di essenze ossigenate derivano dalle prime conservandone le proprietà chimiche essenziali, ci sembra ragionevole che la storia di queste debba collegarsi a quella dei carburi d'idrogeno naturali da cui immediatamente provengono. D'altronde questo è l'ordine logico che abbiamo seguito in tutto il trattato.

I Carburi d'idrogeno naturali sono tutti liquidi, ad eccezione del caoutchour che può considerarsi come un carburo d'idrogeno anomalo; sono più leggieri dell'acqua, refrangono considerabilmente la luce, sono dotati di molta volatilità, per cui è facile prenderne la densità allo stato di vapore, la quale ci dà il valore del loro equivalente chimico, che è rappresentato da quattro volumi. Il loro sapore è acre ed abbruciante, ed agiscono sull'economia animale come veleni. Bruciano con fiamma viva e fuliginosa. Sono perfettamente neutri alle carte reattive. Il loro odore sembra dovuto all'azione dell'aria su di essi; infatti distillati su della calce recentemente calcinata e in una corrente d'acido carbonico, danno un prodotto inodoro, dimodochè è difficile distinguere fra loro le essenze di limone, di cedro, di trementina, di ginepro ec. che hanno subito siffatto trattamento; ma il contatto dell'aria basta a render loro l'odor forte che le caratterizza allo stato naturale.

I Carburi d'idrogeno naturali sono tutti il prodotto della vegetazione attuale.

(1) L'essenza di mandorle amare (idruro di benzoile), nella serie del benzoile, le essenze di spiroea ulmaria e di gaultheria procumbens nella serie del salicile; l'essenza di cumino nella serie del cumile.

La loro sede è ordinariamente nelle parti superficiali delle piante, e l'odore soave dei fiori, delle foglie, e di alcune scorze di frutti è dovuto generalmente ad essi; nonostante si riscontrano anche nelle altre parti delle piante, sia nel tronco che nella radice, e talvolta scolano dai tronchi degli alberi misti a delle resine, come si osserva per l'essenza di trementina.

I processi d'estrazione dei Carburi d'idrogeno naturali si applicano a tutte le essenze in generale, e consistono ordinariamente nella distillazione sull'acqua delle parti vegetabili che li contengono, sia fresche che disseccate.

Le essenze sono ordinariamente meno volatili dell'acqua, ma questa le trascina evaporandosi, e quando il vapore acquoso si condensa, l'olio si separa e viene a galleggiare sull'acqua se è di essa più leggiero, ovvero va al fondo se è più pesante.

Per separare le essenze più leggiere dall'acqua su cui galleggiano si può adoprare una pipetta, ma quando si opera in grande si fa uso del così detto *Recipiente fiorentino* (V. fig.), in cui l'essenza

19

si raccoglie nel collo verticale, mentre l'acqua scola dal becco laterale il cui livello è assai più basso del collo del recipiente.

Alcune essenze come quelle contenute nel pericarpio delle esperidee, possono esserne estratte colla semplice pressione.

Le essenze idrocarburate si uniscono con facilità all'ossigeno dell'aria atmosferica divenendo dense, viscose ed acquistando tutte le proprietà delle resine. I varj agenti ossidanti come p. es. l'acido nitrico, il perossido di manganese ec. ec. producono lo stesso effetto, ma talvolta danno origine a degli acidi particolari. Il cloro e l'iodio vi agiscono energicamente impadronendosi di una porzione del loro

idrogeno e sostituendovisi equivalente ad equivalente.

Gl' idrogeni carbonati naturali godono ancora della proprietà caratteristica di combinarsi al gas idroclorico formando le così dette *Canfore artificiali*, ora solide e cristalline ed ora liquide. In questi composti il nitrato d'argento non riesce a scuoprire la presenza dell'acido cloridrico, ma fatti passare allo stato di vapore attraverso un tubo fortemente riscaldato e ripieno di frammenti di calce, producono del cloruro di calcio ed un liquido che presenta la stessa composizione dell'essenza che era in combinazione. L'acido idrobromico agisce in un modo simile.

Le essenze idrocarburate sono rimarchevolissime pel numerosi casi d'isomeria che presentano. Esse hanno quasi tutte la stessa composizione centesimale, ma differiscono fra loro solo per certe proprietà, come pel punto di ebullizione, la facoltà refrangente, il peso specifico ec. ec.

Ne esistono varie che possono essere rappresentate dalla formola $C^{20}H^{16}$ corrispondente a quattro volumi di vapore. Tali sono gli olj volatili di trementina, di limone, di arancio, di copahu, di pepe ec. Nonostante l'azione che l'acido cloridrico esercita su questi varj idrocarburi permette di classarli in tre categorie ben distinte. La canfora artificiale che si produce, resulta in tutte dalla combinazione dell'acido cloridrico col carburo d'idrogeno, ma in proporzioni diverse. Le proporzioni nelle quali il carburo d'idrogeno si combina a un dato peso d'acido cloridrico possono essere espresse da $^1/_2$. $^3/_4$, 1 ed in conseguenza la composizione di questi prodotti può essere rappresentata dalle formole.

| | | |
|---|---|---|
| $HCh,C^{20}H^{16}$ | $HCh,C^{15}H^{12}$ | $HCh,C^{10}H^{8}$ |
| Canfora di Trementina | Canfora di Cubebe | Canfora di Limone |

Così benchè questi composti racchiudano il carbono e l'idrogeno nello stesso rapporto, benchè lo stato di condensazione delle loro molecole sia eguale, bisogna ammettere che la loro costituzione molecolare intima è diversa poichè il loro potere di saturazione non è eguale. In tal modo pel carburi d'idrogeno naturali della forma $C^4H^4$ esistono tre tipi distinti, che possono essere rappresentati dalle formole

$$C^{20}H^{16},C^{15}H^{12},C^{10}H^{8}$$

Essi appartengono tutti allo stesso genere, distinto col nome di *Canfene*.

Deville ha osservato, che in alcuni casi questi varj carburi d'idrogeno possono convertirsi artificialmente l'uno nell'altro; così per es. facendo agire dell'acido cloridrico secco sull'idrato di essenza di trementina cristallizzato, non si ottiene la canfora di trementina ($HCh,C^{20}H^{16}$), ma sivvero la canfora di Limone ($HCh,C^{10}H^{8}$).

Delle simili trasformazioni isomeriche si producono ancora per l'azione dell'acido solforico sulle essenze idrocarburate, e in questo caso sembra che prima l'acido si combini ad esse, e quindi il calore distrugga il composto, separandone dei prodotti differenti dagli olj primitivi per l'aggruppamento molecolare.

I Carburi d'idrogeno del genere Canfene in presenza dell'ossigeno e del vapore acquoso possono fissare o l'uno o l'altro di questi principj, o ambedue insieme, e produrre sia delle resine, sia dei veri idrati.

La maggior parte degli olj della famiglia delle Labiate presentano una composizione tale da poterli considerare formati dall'unione del carburo $C^{20}H^{16}$ con delle quantità diverse di acqua. Le essenze di assenzio, di cajeput ec. offrono una tal composizione, che possono rappresentarsi colla formola $C^{20}H^{16},2HO$.

Altro Carburo d'idrogeno naturale, che a guisa de' precedenti isomeri, può esser considerato come tipo di varj composti ossigenati che ne derivano è il *Cimene*. È questo rappresentato dalla formola $C^{20}H^{14}$ per cui differisce dal precedente per contenere due equiv. d'idrogeno di meno. Quando acquista 2HO forma la canfora delle Laurine: perdendo $H^2$ ed acquistando $O^2$ produce $C^{20}H^{12}O^2$, che ci rappresenta la composizione delle essenze d'anacio, di anacio stellato, di finocchio, di targone, di cumino, le quali sono identiche per la composizione, ma diverse per la costituzione molecolare.

Se nel tempo che perde $H^2$ ed acquista $O^2$ fissa di più altri equivalenti di ossigeno, i prodotti che ne derivano sono acidi. Così p. es. la essenza di garofani,

la cui composizione è eguale a $C^{20}H^{12}O^4$ è dotata di proprietà acide. (V. Acido Eugenico.)

Oltre il Canfene ed il Cimene vi sono alcuni altri carburi d'idrogeno che danno origine per delle reazioni semplicissime a delle essenze ossigenate neutre. Tali sono il *Cedrene*, il *Timene*, il *Mentene* e l'*Oleenene*.

Il *Cedrene* ($C^{28}H^{24}$) si conosce allo stato libero, e costituisce la parte liquida dell'essenza di cedro del commercio. La parte concreta di quest'essenza costituisce l'olio volatile ossigenato di cedro, il quale non è altro che l'idrato di cedrene.

$$(C^{28}H^{24},2HO)$$

Il *Timene* ($C^{20}H^{16}$) sembra esistere, parimente allo stato libero, nella essenza di timo, ma è mescolato intimamente alla parte ossigenata di questa essenza, e non s'è anche potuto isolare. Forma due idrati $C^{20}H^{16},HO$ e $C^{20}H^{16},2HO$ i quali col loro miscuglio costituiscono la parte ossigenata dell'essenza di timo.

Il *Mentene* ($C^{20}H^{16}$) non esiste allo stato libero, nè si ha luogo di presumere che esista allo stato libero nella essenza di menta; ma si può supporre che la sua formazione abbia preceduto nell'organismo vegetabile quella della essenza di menta. Infatti, questa non è che un'idrato di Mentene, giacchè l'acido fosforico anidro le toglie 2 equiv. d'acqua e la trasforma nel rammentato carburo d'idrogeno.

L'*Oleenene* costituisce lo stearoptene dell'essenza di rose, e il radicale dell'essenza di ruta. Esso è un carburo d'idrogeno i cui elementi sono nello stesso rapporto che nel gas Olefico e ne' suoi polimeri, ma diversamente condensati. Il radicale dell'essenza di ruta può essere espresso dalla formola $C^{20}H^{20}$, ma la formola razionale dello stearoptene d'essenza di rose non è anche stata determinata.

V'ha un'infinità di altri olj volatili ossigenati, che molto probabilmente derivano in un modo simile dai carburi d'idrogeno di cui abbiamo discorso, ovvero da altri carburi poco diversi; ma nello stato attuale della scienza, nulla può stabilirsi riguardo alla loro origine, attesochè la loro costituzione non è conosciuta, o è stata imperfettamente studiata.

Esistono alcune essenze, che invece di contenere dell'ossigeno contengono dello zolfo combinato ad un particolare carburo d'idrogeno. Tali sono gli olj volatili d'aglio e di cipolla, che trovansi naturalmente formati nei bulbi di queste piante. La loro composizione è identica, e può essere espressa dalla formola $C^6H^5,S$.

Il radicale di quest'essenze è dunque il carburo d'idrogeno $C^6H^5$, che potremo distinguere col nome di *Agliene*, ed esse ne sono il solfuro.

È molto probabile che la formazione di questo carburo preceda nell'organismo vegetabile quello della essenza di aglio, e che questa sia anche preceduta da un'essenza ossigenata della composizione $C^6H^5,O$, la quale trovandosi in contatto dello zolfo venga decomposta. Questa ipotesi ha qualche valore da che si sa che l'essenza d'aglio è costantemente accompagnata da delle quantità variabili dell'essenza ossigenata $C^6H^5O$, come resulta dalle recenti osservazioni di Wertheim.

Digitized by Google

*Quadro della composizione dei Derivati ossigenati dei Carburi d'idrogeno naturali*

| Generi de'Carburi d'idrogeno | Specie | | Derivati. | |
|---|---|---|---|---|
| Canfene $C^4H^5$. | Essenza di trementina. | $=C^{20}H^{16}$. | | |
| | Essenza di ginepro. . | $=C^{20}H^{12}$. | | |
| | Essenza di sabina . . | $=C^{20}H^{16}$. | Es. di cajeput. . | $=C^{60}H^{12},2HO$ |
| | Essenza d'elemi . . | $=C^{10}H^{8}$. | Borneole . . . | $=C^{20}H^{16},2HO$ |
| | Essenza di limone. . | $=C^{10}H^{6}$. | Es. di camomilla. | $=C^{20}H^{12},2HO$ |
| | Essenza d'arancio . . | $=C^{10}H^{8}$. | Es. di thuja . . | $=C^{20}H^{16},2HO$ |
| | Essenza di persilio . | $=C^{20}H^{12}$. | Es. di basilico. . | $=C^{20}H^{16},6HO$ |
| | Essenza di copahu. . | $=C^{10}H^{8}$. | Es. di ramerino . | $=(C^{15}H^{12})2HO$ |
| | Essenza di pepe . . | $=C^{15}H^{12}$. | Es. di bergamotta | $=3(C^{10}H^{8})2HO$ |
| | Essenza di cubebe. . | $=C^{15}H^{12}$. | Es. di sassofrasso. | $=C^{20}H^{16},O$ |
| | Borneene. . . . . | $=C^{20}H^{16}$. | Es. di lauro . . | $=C^{60}H^{16},O$ |
| | Valerene. . . . . | $=C^{20}H^{16}$. | Ellenina . . . | $=C^{15}H^{12}O^{2}H^{6}$ |
| | Carvene . . . . . | $=C^{10}H^{6}$. | | |
| | Gaulterilene. . . . | $=C^{20}H^{16}$. | | |
| Cimene $C^{20}H^{14}$. | Essenza idrocarburata di Cumino. . . . . | $=C^{60}H^{14}$ | Canfora. . . . | $=C^{20}H^{14},2HO$ |
| | | | Es. d'assenzio. . | $=C^{20}H^{14},2HO$ |
| | | | Es. di puleggio.. | $=C^{20}H^{14},2HO$ |
| | | | Es. d'anacio. . | $=C^{60}H^{14},O^{2}—H^{2}$ |
| | | | Es. di finocchio. | $=C^{20}H^{14},O^{2}—H^{2}$ |
| | | | Es. di cumino. . | $=C^{20}H^{14},O^{2}—H^{2}$ |
| | | | Es. di targone. . | $=C^{60}H^{14}O^{2}—H^{2}$ |
| | | | Es. d'anacio stellato | $=C^{20}H^{14}O^{2}—H^{2}$ |
| Cedrene $C^{20}H^{24}$. | Essenza idrocarburata del cedro della virginia. | $=C^{20}H^{24}$ | Es. di cedro concreta | $=C^{20}H^{24},2HO$ |
| Timene $C^{20}H^{10}$. | Essenza idrocarburata di timo . . . . . | $=C^{20}H^{10}$ | Es. ossigenata di timo . . . . | $=C^{20}H^{12},2HO$ |
| Mentene $C^{20}H^{12}$. | Essenza idrocarburata di menta piperita . . | $=C^{20}H^{12}$ | Es. di menta concreta . . . . | $=C^{20}H^{16},2HO$ |
| Oleenene CH | Es. di concreta di rose. | $=CH$ | Es. di ruta . . . | $=C^{20}H^{22},O^{6}$ |
| Agliene $C^{6}H^{5}$. | Es. idrocarburata d'aglio | $=C^{6}H^{5}$ | Es. d'aglio ossigenata o ossido d'agliene . | $=C^{6}H^{5},O$ |

## 1. Genere Canfene

**Essenza di Trementina**= — $C^{20}H^{16}$=4 vol. Si ottiene distillando sull'acqua la trementina, che è un prodotto resinoso di varie specie di *Pinus*.

L'essenza del commercio ritiene sempre un poco di resina, ma è facile depurarla distillandola nuovamente sull'acqua e disseccandola quindi sul cloruro di calcio. Allora è un liquido fluidissimo incoloro, dotato di odor forte e particolare e d'un sapore acre ed abbruciante. La sua den-

sità è di 0,86 bolle a 156°. La densità del suo vapore è eguale a 4,764. Devia a sinistra i raggi di luce polarizzata. (Biot.)

L'Essenza di Trementina è solubilissima nell'alcool e nell' etere, come pure negli olj grassi. Quando è umida lascia separare per l' azione di un forte raffreddamento, un idrato solido, cristallino, fusibile e volatile, pochissimo solubile nell'acqua fredda, ma assai più nell'acqua bollente da cui si separa cristallizzando per raffreddamento. Questo stesso composto si forma abbandonando a se stesso per qualche tempo un miscuglio d'essenza di trementina, d'acido nitrico e d' alcool. Secondo Dumas e Peligot contiene sei equivalenti d'acqua: perciò la sua formola è

$$C^{20}H^{16},6HO.$$

Il cloro agisce vivamente sull' Essenza di Trementina: alcune goccie di quest'olio volatile versate in un recipiente pieno di gas cloro, s'infiammano subitamente. Quando vi si fa agire lentamente, essa si decompone perdendo dell' idrogeno, che è rimpiazzato da altrettanti equivalenti di cloro, e si produce il *Clorocanfene* di Deville.

Il bromo e l' iodio vi agiscono egualmente.

Sembra che l'Essenza di Trementina sia un miscuglio di due essenze isomeriche, in quanto che sotto l' azione dell' acido cloridrico dà luogo alla formazione di due prodotti, uno solido e l'altro liquido, ma dotati della stessa composizione. Il prodotto solido e cristallino, per la grande rassomiglianza che presenta colla canfora delle laurine è da lungo tempo conosciuto col nome di *Canfora artificiale*. Il prodotto liquido, benchè di forma diversa, conserva lo stesso nome. La loro composizione è espressa dalla formola comune

$$C^{20}H^{16},HCh$$

ond' è chiaro che sono il resultato della semplice combinazione di un equivalente d'acido cloridrico ad un equivalente d'essenza. Dumas, avendo applicato il nome di Canfene all'Essenza di Trementina, la canfora artificiale è spesso distinta col nome d' *Idroclorato di Canfene*.

La canfora artificiale solida si separa intieramente dalla liquida esponendone il miscuglio ad un freddo assai intenso, e quindi decantando la parte che resta liquida dai cristalli che si sono formati.

Si purificano lavandoli con una soluzione di carbonato di soda, e facendoli cristallizzare nell'alcool.

*L'Idrobromato di Canfene* solido si forma facendo agire l'acido idrobromico sull'essenza, ed è sempre accompagnato da dell' idrobromato di canfene liquido.

L' acido idrojodico agendo sull' essenza di trementina, non forma che un composto liquido, che si altera molto prontamente all' aria colorandosi fortemente.

L'acido solforico concentrato fa provare all' essenza di trementina un' alterazione molecolare che la trasforma in due corpi isomerici. Sono questi il *Terebene* ed il *Colofene*. Per prepararli, Deville suggerisce di mescolare in un pallone raffreddato l'essenza di trementina con $^1/_{10}$ del suo peso d'acido solforico, in modo che il liquido divenga rosso cupo e viscoso. Si lascia depositare per ventiquattr'ore, poi si decanta, lasciando nel fondo del pallone il deposito nero che s' è formato. Scaldando il liquido decantato, dopo alcune bolle d'acido solforoso, diviene incoloro e somministra per distillazione prima il Terebene e quindi il Colofene che è assai meno volatile.

Il Terebene è fluido come l'essenza di trementina, ma ha un odore spiacevole molto diverso da quello di quest'essenza. La sua densità allo stato liquido ed allo stato di vapore è eguale a quella dell'essenza di trementina. Ha pure lo stesso punto di ebullizione. Deville considera questo corpo come il principio della essenza di trementina che fornisce la canfora liquida, ma dobbiamo osservare che il terebene isolato assorbe la metà dell'acido cloridrico contenuto nella canfora liquida ottenuta coll' essenza: perciò l'ipotesi di Deville non può esser giusta.

Il cloro agisce vivamente sul Terebene, dando per sostituzione il *Cloroterebene*. $C^{20}H^{12}Ch^4$. Questo si decompone colla distillazione secca in acido cloridrico, carbone ed in un nuovo corpo clorato $C^{20}H^{14}Ch^2$. Deville spiega la formazione di questo prodotto colla seguente equazione.

$$3\,(C^{20}H^{12}Ch^4)=C^{20}+2(C^{20}H^{14}Ch^2)+8HCh$$

Il bromo agisce sul terebene in un modo analogo.

Il *Colofene* ha un punto d'ebullizione assai più alto del terebene. Presenta una specie di dicroismo, giacchè posto in certe posizioni rapporto alla luce, talora sembra incoloro e talora invece appare di colore azzurro. Questo corpo si produce ancora nella distillazione della Colofonia.

## *Prodotti dell'ossidazione dell'essenza di Trementina coll'acido nitrico*

Scaldando l'Essenza di Trementina con acido nitrico diluito, si manifesta un'azione molto viva, e si produce una sostanza resinosa che si scioglie completamente nell'acido proseguendo il riscaldamento. Versando dell'acqua su tal soluzione si precipita una resina, e il liquido sovrastante evaporato e precipitato a più riprese coll'acqua, lascia infine un residuo acidissimo ed amaro, esente di resina, che abbandonato a se stesso allo stato sciroppo si condensa e somministra una massa cristallina. I cristalli purificati con ripetute lavature con acqua presentano la forma di aghi quadrilateri terminati da una faccia obliqua. Costituiscono

**L'acido terebico**. $= HO,C^{14}H^{9}O^{7}$.

**Essenza di ginepro**. $=C^{15}H^{12}$.— Si ottiene distillando sull'acqua le bacche del ginepro (Iuniperus communis)

Presenta le più grandi analogie colla precedente. Bolle a 160°. Agitata con acqua salata, deposita una sostanza cristallina, che è probabilmente un idrato dell'essenza. Coll'acido cloridrico produce una canfora liquida distinta col nome di *Idroclorato di Iunipereiene*, che ha la seguente composizione $C^{15}H^{12}Ch$.

**Essenza di sabina**.— Si ottiene, distillando sull'acqua le bacche della sabina (Iuniperus sabina). Ha la stessa composizione dell'essenza di trementina

$(C^{20}H^{16})$

**Essenza di elemi**. $=C^{20}H^{16}$. — Si ottiene distillando sull'acqua la resina dall'*Amyris Elemifera*. Quest'essenza convenientemente rettificata ha la densità di 0,849, devia molto a sinistra il piano di polarizzazione della luce, bolle a 174° e presenta la stessa composizione e la stessa densità di vapore dell'essenza di trementina.

L'acido cloridrico vi produce una canfora artificiale liquida ed una solida.

**Essenza di limone**. $=C^{20}H^{8}$. — La scorza dei limoni (Citrus medica) somministra colla distillazione sull'acqua un olio essenziale, che presenta la più grande analogia chimica coll'essenza di trementina. Esso bolle un poco più tardi di questa. La sua densità è di 0,847, quella del suo vapore è esattamente la stessa di quella dell'essenza di trementina. Devia a diritta i raggi di luce polarizzata, e si distingue pel suo odore gratissimo. Coll'acido cloridrico produce una canfora solida ed una liquida. La prima differisce da quella di trementina per contenere il doppio d'acido cloridrico. Si fonde a 45° e si sublima a 50°. Fatta passare attraverso della calce idrata scaldata a 180°, fornisce un'olio isomero coll'essenza di limone, distinto da Dumas col nome di *Cedrene*.

La canfora liquida dell'essenza di limone ha la stessa composizione della solida, e si decompone egualmente traversando l'idrato di calce scaldato al rosso. L'idrocarburo isomero che ottiensi in questo caso è stato distinto col nome di *Citrilene*.

**L'Essenza d'arancio** fornita dalle scorze degli aranci (Citrus aurantium) non differisce dalla precedente che per l'odore. Con questa non devesi confondere l'*Essenza di Neroli* o di fior d'arancio, che è affatto diversa, essendo in gran parte solubile nell'acqua; ma la sua composizione non è ben conosciuta.

**Essenza di Persilio**. = Quando si distilla su dell'acqua il seme dell'*Apium petroselinium*, si ottiene un miscuglio d'un idrogeno carbonato liquido e d'una sostanza canforata. Questi due corpi possono essere separati con una nuova distillazione. L'olio liquido bolle a 160° e presenta la stessa composiz. dell'essenza di trementina. La canfora cristallizza in prismi esagoni

ed in aghi, si fonde a 30°, e bolle verso 300° alterandosi in parte. È probabilmente un idrato del carburo d'idrogeno che l'accompagna.

**Essenza di Copahu.** $=C^{10}H^{8}$ Si ottiene colla distillazione sull'acqua del balsamo di copahu, che si estrae nel Brasile e nelle Antille da diverse piante del genere *Copaifera*. È un liquido incoloro fluidissimo, di odore aromatico disgustoso, della densità di 0,878. Bolle a 245°, è poco solubile nell'alcool, forma un composto cristallizzabile coll'acido cloridrico. È isomera coll'essenza di limone, e la condensazione de'suoi elementi è la stessa.

**Essenza di pepe.** Il Pepe (Piper nigrum) fornisce un olio essenziale che bolle a 167° e presenta la composiz. $C^{16}H^{12}$. Coll'acido cloridrico forma una canfora liquida.

**Essenza di Cubebe.** Il pepe candato (Piper cubeba) somministra un'essenza la cui densità è eguale a 0,929, e che bolle fra 250° e 260°. Racchiude sempre un idrato che si può decomporre situando l'olio su del cloruro di calcio. Quest'idrato forma dei cristalli romboedrici perfettamente limpidi e della composizione $C^{20}H^{16},HO$

La composizione dell'essenza deve essere espressa dalla formola $C^{15}H^{12}$, atteso che la sua combinazione coll'acido cloridrico ha per formola $C^{15}H^{10}Cl$. (Soubeiran e Capitaine) Questa combinazione è solida e cristallina.

**Borneene.** Il *Dryabalanops Camphora* secrete un olio volatile canforato composto di due principj, uno liquido $C^{20}H^{16}$, che tiene disciolto l'altro che è solido ed ha la composizione $C^{20}H^{18}O^{2}$. Il primo è il *Borneene*, l'altro è il *Borneole*.

Il Borneene ha la stessa composizione dell'essenza di trementina, assorbe la stessa quantità d'acido cloridrico, devia a sinistra il piano di polarizzazione de'raggi luminosi, e bolle a 165°.

Le essenze che come questa resultano dal miscuglio di due principj volatili uno ossigenato e l'altro semplicemente idrocarburato, possono facilmente esser decomposte nei loro costituenti col metodo seguente indicato da Gerhardt e Cahours.

Si fa fondere in una storta tubulata della potassa caustica; la tubulatura della storta essendo chiusa da un turacciolo di sughero traversato da un tubo affilato. Per mezzo di una pipetta, si fa giungere l'essenza, attraverso il tubo, sulla potassa in fusione la quale s'impadronisce dell'olio ossigenato e lascia distillare l'idrocarburo che si purifica distillandolo nuovamente per due o tre volte su della potassa. Questo processo non può essere applicato a tutti gli olj volatili complessi, giacchè non in tutti il principio ossigenato si unisce inalterato alla potassa, ma nella maggior parte si resinifica ed allora non può ottenersi che l'idrocarburo. In quelle essenze nelle quali, come in quella di carvi, la potassa fissa il principio ossigenato senza alterarlo, questo principio può essere isolato e raccolto dopo il carburo d'idrogeno.

**Valerene.** L'essenza di valeriana è pure composta di due principj, uno dei quali è ossigenato, l'altro idrocarburato. Questo secondo, separato col metodo accennato presenta la composizione del borneene, assorbe l'acido cloridrico producendo un composto cristallizzato, abbandonato qualche tempo in contatto dell'acqua, e specialmente sotto l'influenza di un lissivio di potassa, assorbe 2 HO, e si converte in borneole, o canfora di borneo solida.

**Carvene;** L'essenza di carvi (Carum carvi) è un miscuglio di un carburo d'idrogeno $C^{10}H^{8}$ e d'un olio ossigenato. Questi due prodotti non possono separarsi col metodo ordinario, e per ottenere il Carvene si ricorre alla distillazione dell'essenza bruta sull'acido fosforico vetrificato, fino alla completa disparizione dell'odore di carvi: il prodotto si purifica su dell'idrato di potassa. È un olio di odor grato, che bolle a 173°, che ha la stessa densità di vapore delle essenze di trementina e di limone, e somministra coll'acido cloridrico una canfora che ha la stessa composizione di quella dell'essenza di limone.

**Gaulterilene.** Con questo nome, Cahours distingue il carburo d'idrogeno che entra in debol proporzione nell'essenza di *Gaulteria procumbens*. È incoloro e bolle a 160°. Il suo odore assai grato somiglia a quello dell'essenza di pepe. Ha la stessa composizione dell'essenza di trementina.

Digitized by Google

## *Essenze ossigenate che derivano dagl'Idrocarburi del genere Canfene.*

**Essenza di cajeput.**=$C^{20}H^{16}$,2HO Si estrae dalle foglie del *Melaleuca leucodendron* delle Molucche.

Quest'essenza è ordinariamente di color verde pallido allo stato bruto, ma si scolora colla rettificazione. È fluidissima, e di odor forte ed ingrato in massa, ma soave e simile a quello del ramerino quando è sparsa in piccola quantità nell'aria.

Quando è pura la sua densità è di 0,927 e bolle a 173°.

**Borneole o canfora di borneo**=$C^{20}H^{16}$,2HO.—Il Borneole costituisce la parte concreta dell'essenza secreta dal *Driabalanops camphora*. Si presenta in piccoli cristalli, o piuttosto in frammenti di cristalli bianchi, trasparenti, friabilissimi, di un odore che partecipa di quello della canfora e del pepe, e di sapor caldo abbruciante. È più leggiero dell'acqua, insolubile in questo veicolo, ma solubilissimo nell'alcool e nell'etere. Entra in fusione verso 198°, e bolle verso 212°; a questa temperatura distilla inalterato. Scaldato leggiermente con dell'acido fosforico anidro produce del borneene. Bollito con acido nitrico concentrato, perde $H^6$ e si converte in canfora delle laurine. ($C^{20}H^{14}$,2HO).

**Essenza di camommilla.** = $C^{20}H^{16}$,2HO. La camommilla dei prati (*Matricaria chamomilla*) fornisce un'essenza di colore azzurro cupo, opaca in massa, poco fluida e talvolta viscosa. Il suo sapore è aromatico e leggiermente amaro. La sua densità è di 0,924. È stata analizzata da Woehler, che ha ottenuto dei numeri che si accostano molto a quelli della formola indicata.

**Essenza di thuja.**=(Thuja occidentalis). Secondo le analisi di Schweizer la composizione di quest'olio essenziale è espressa parimente dalla formola

$C^{20}H^{16}$,2HO.

**Essenza di basilico.** = $C^{20}H^{16}$,6HO.

Si ottiene, distillando sull'acqua le foglie del basilico (Ocymum basilicum). Essa deposita con un lungo riposo dei cristalli prismatici poco solubili nell'acqua fredda, solubilissimi nell'acqua bollente, da cui si separano per raffreddamento sotto la forma di bei tetraedri regolari, bianchi e trasparenti. Sono questi cristalli che presentano la composizione indicata dalla formola, e ciò per le esperienze di Dumas e Peligot.

**Essenza di ramerino** =3($C^{15}H^{12}$)2HO. — Il ramerino (Rosmarinus officinalis) fornisce un'olio limpido, fluidissimo, di odor penetrante aromatico, che bolle a 166°. Quando è rettificato la sua densità è di 0,885. È stato analizzato da Kane.

**Essenza di bergamotta** =3($C^{10}H^{8}$),2HO. — Quest'essenza si estrae dalla scorza dei frutti maturi del *Citrus limetta* o *Citrus bergamia*. È ordinariamente gialliastra, ma dopo essere stata rettificata è incolora. Il suo odore è gratissimo, perciò è molto impiegata in profumeria. La sua densità è di 0,862. Ohme v'ha riscontrato 7,098 per cento di ossigeno, e la considera come un idrato d'essenza di limone. Soubeirain e Capitaine la riguardano formata di due olj di differente volatilità, ma che non possono essere completamente separati.

Facendo agire l'acido fosforico anidro sull'essenza di bergamotta, si ottiene un olio che ha la stessa composizione dell'essenza di limone; ma una porzione dell'essenza si combina all'acido fosforico, costituendo l'acido *Fosfobergamico* che forma dei sali solubili colla calce e l'ossido di piombo.

**Essenza di sassofrasso.** = $C^{20}H^{16}$,O. I tronchi ed i rami del *Laurus sassafras* forniscono colla distillazione sull'acqua un olio essenziale d'odor grato simile a quello del finocchio, e di sapore acre morzicante. È più denso dell'acqua, e la sua densità è rappresentata da 1,09. Quando è fresco è incoloro, ma imbrunisce col tempo e deposita detto stearoptene ben cristallizzato, che il solo calor

della mano è capace di fondere. L' acido nitrico lo colorisce di rosso e lo trasforma a caldo in acido ossalico; l'acido solforico lo resinifica.

**Essenza di lauro.** $= C^{20}H^{16},O$. — Le foglie ed i frutti dell' alloro (Laurus nobilis) distillati sull'acqua forniscono un' essenza che ha la stessa composizione della precedente. Tanto l'una che l'altra possono esser considerate come un ossido di canlene. Contengono un equiv. di ossigeno di meno della canfora delle laurine.

**Ellenina.** $= C^{15}H^{10}O^{6} = C^{15}H^{10}O^{4} - H^{2}$. Si ottiene trattando la radice d'*Inula Helenium* con alcool bollente, ovvero distillandola sull'acqua. Nel primo caso si deposita per raffreddamento dalla soluzione, nel secondo caso distilla coll'acqua, ma in piccola quantità.

L'Ellenina cristallizza in prismi quadrilateri incolori, di sapore e di odore debolissimi, più leggieri dell'acqua, e insolubili in questo liquido. L'alcool, l'etere e gli olj essenziali la sciolgono facilmente. Si fonde a 72°, bolle fra 275° e 280°, e si volatilizza prima di avere acquistato questa temperatura, spandendo un debole odore aromatico.

Scaldando dell'Ellenina nell'acido nitrico di media concentrazione, finchè il prodotto si sciolga completamente nell'ammoniaca, e quindi versando la soluzione nitrica, goccia a goccia nell'acqua, si ottiene un precipitato di fiocchi gialli, che raccolto, lavato e disseccato presenta la seguente composizione. $C^{15}H^{9}O^{6},AzO^{4}$. È stato distinto col nome di *Nitroellenina*.

Quando si fa passare del cloro sulla Ellenina mantenuta in fusione, e quindi si tratta il prodotto coll' alcool bollente, si ottengono col raffreddamento del liquido dei fiocchi gialli, che disseccati costituiscono una polvere gialla, insolubile nella acqua, che è del *Cloridrato di Cloroellenina* $= C^{15}H^{9}ChO^{4}.HCh$.

Se si distilla l' Ellenina su dell' acido fosforico anidro, si ottiene un corpo oleoso, che convenientemente purificato presenta una composizione suscettibile di essere espressa dalla formola $C^{15}H^{8}$. È questo il così detto *Ellenene*, la cui produzione è dovuta alla perdita che fa l'Ellenina di due equivalenti d'acqua.

## 2. Genere Cimene

Il Cimene è un idrocarburo naturale, la cui formola è eguale a $C^{20}H^{14}$. Si trova già formato nell'essenza di cumino, che si estrae dai semi del *Cuminum Cyminum*. Quest'essenza è un composto di Cimene e d'un olio essenziale ossigenato, e benchè il primo sia molto più volatile del secondo, non si può separare da questo colla semplice distillazione, poichè ne trascina sempre seco una porzione. Per isolarlo, bisogna distillare su della potassa fusa le prime porzioni della distillazione dell'essenza di cumino. La potassa ritiene allora il principio ossigenato o *Cuminole*, allo stato d' acido cuminico, ed il Cimene distilla perfettamente puro.

Così ottenuto è un liquido incoloro dotato dell'odor grato dell'essenza di limone, che refrange considerabilmente la luce, della densità di 0,861. Bolle a 175°. La densità del suo vapore è $=4,59$; è insolubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool, nell' etere e negli olj essenziali. L' acido solforico concentrato non l'attacca a freddo, l'acido solforico fumante lo scioglie producendo l'acido *Solfocimenico*, in cui un equiv. d'idrogeno del Cimene è rimpiazzato da un equivalente d'acido iposolforico ($C^{20}H^{13}S^{2}O^{5}$).

L'acido nitrico mediocremente concentrato non l'attacca a freddo, ma col riscaldamento lo trasforma in un'acido particolare, che si precipita col raffreddamento in massa fioccosa. L'acido nitrico fumante l' attacca più vivamente e produce una resina.

La potassa caustica non ha azione sul Cimene. Il cloro e il bromo vi agiscono anche a freddo.

### *Essenze ossigenate derivanti dal Cimene.*

**Canfora.** $= C^{20}H^{14},2HO$. — La Canfora è un'essenza concreta, che ci viene specialmente dal Giappone. Si ottiene, distillando sull' acqua il legno del *Laurus*

*Camphora* e si raffina inseguito sublimandola. (1)

La Canfora si presenta sotto la forma di una massa cristallina bianca, traslucida, facilmente polverizzabile quando si bagna con alcool. Possiede un'odor grato molto forte e caratteristico. Si può ottenere in cristalli risplendenti facendola cristallizzare nell'alcool.

La sua densità è eguale a 0,9857, si fonde a 175° e bolle a 204°; si sublima senza alterarsi, la densità del suo vapore è eguale a 5,17. La sua volatilità è così grande, che spesso si trova sublimata nella parte superiore dei vasi che servono a contenerla. Gettandone sull'acqua dei piccoli frammenti, questi prendono un movimento rotatorio veramente singolare, il quale cessa istantaneamente versando una goccia d'essenza sulla superficie del liquido.

Sembra che la canfora possegga a guisa degli olj essenziali una tendenza rimarchevole a distendersi in pellicola sulla superficie dell' acqua. Questa tendenza è il resultato di una specie d'attrazione capillare, e si osserva anche quando s'immerge un pezzo di canfora parte nell'acqua e parte nell'aria, giacchè si trova ben presto spezzato al livello dell'acqua. Questa separazione della sostanza della canfora deve occasionare un rincalzo, che sembra essere la causa principale dell' accennato movimento rotatorio.

La Canfora s'infiamma facilmente come gli altri olj volatili e brucia con fiamma bianca. È pochissimo solubile nell'acqua a cui comunica però il suo odore ed il suo sapore, è solubilissima nell' alcool, nell' etere e negli olj. La sua soluzione nell'alcool, conosciuta col nome di *Alcool Canforato*, è precipitata dall'acqua.

La Canfora si scioglie negli acidi nitrico, acetico e cloridrico L' acido solforico concentrato la scioglie pure in abbondanza, e se si scalda la soluzione per diverse ore la canfora subisce un'alterazione molecolare importante. Non si sviluppa quasi punto acido solforoso, e l'acqua aggiunta al miscuglio ne separa un'olio incoloro, che presenta precisamente la stessa composizione della canfora solida.

Quando si distilla la Canfora su dell'acido fosforico anidro, si sviluppa un prodotto la cui composizione può essere rappresentata dalla formola $C^{20}H^{14}$. Esso è perfettamente identico al Cimene, e Dumas lo distingue col nome di

**Canfogene.** La Canfora nel produrlo ha perduto due equiv. d'acqua. Infatti

$$C^{20}H^{14}+H^2O^2=C^{20}H^{16}O^2$$
Cimene Canfora

Gerhardt ha ottenuto il Canfogene, anche trattando la Canfora col cloruro di zinco, e si è assicurato che sotto l'azione dell' acido solforico fumante produce un' acido identico al solfocimenico.

## *Derivati della Canfora.*

**Acido Canforico.** = $HO,C^{20}H^7O^3=HO,\overline{C}a$. — Quest' acido si ottiene trattando la canfora, in una storta, con dieci volte il suo peso di acido nitrico a 28° o 30° dell' areometro di Beaumè, e riponendo successivamente nella storta il prodotto di ciascuna distillazione finchè l'acido nitrico cessa di trasformarsi in deutossido di azoto. L'Acido Canforico cristallizza durante il raffreddamento. Allora si raccoglie, si lava con un po'd'acqua fredda e si sottopone a diverse cristallizzazioni disciogliendolo nell'acqua bollente. Le esperienze di Liebig provano che durante la formazione dell'acido Canforico non si produce che del deutossido d'azoto senza traccia di acido carbonico, lo che dimostra che la canfora nel passare allo stato d' acido Canforico subisce una semplice ossidazione.

L'Acido Canforico cristallizza in piccoli aghi o in prismi voluminosi, a seconda della quantità dell'alcool in cui si fa cristallizzare. Il suo sapore è in principio debole, poi acquista dell' amarezza. Si fonde a 63°, e ad una temperatura più alta distilla decomponendosi in parte. È poco solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool e nell'etere.

L'Acido Canforico si ottiene allo stato anidro, sciogliendo nell'alcool anidro bollente il prodotto della distillazione secca dell'acido canforico idrato, e facendolo cristallizzare per raffreddamento. In tale stato la sua formola è eguale a $C^{20}H^7O^3$.

(1) Gli olj essenziali di varie Labiate contengono pure della canfora, ma in piccola quantità. Dumas s'è assicurato della identità della canfora ordinaria colla canfora della essenza di Lavanda.

**Canforati.** I Canforati solubili nell'acqua danno allo stato di concentrazione, coll'aggiunta degli acidi, un precipitato bianco e cristallino d'acido canforico idrato.

I Canforati di potassa e di soda sono solubilissimi e cristallizzano difficilmente. I Canforati a base di baryte, di stronziana, di magnesia e di protossido di manganese sono solubilissimi e cristallizzabili. La maggior parte delle soluzioni metalliche danno coi canforati alcalini dei precipitati pochissimo solubili.

Il Canforato d'ammoniaca $AzH^4O,\bar{C}a$ si ottiene scaldando dolcemente dell'acido canforico idrato nel gas ammoniaco; è solubilissimo nell'acqua, e la sua soluzione è leggiermente acida.

Quando si satura una soluzione bollente d'acido canforico con del bicarbonato d'ammoniaca e si evapora dolcemente il liquido, si depositano dei piccoli prismi bianchissimi, solubilissimi nell'acqua fredda e dotati di reazione e di sapore acidi. Questi cristalli hanno la seguente composizione.

$$2AzH^4O,HO,3\bar{C}a+9aq.$$

Essi perdono i 9 equiv. d'acqua di cristallizzazione scaldandoli a 100° in una corrente d'aria secca.

Il **Canforato acido d'ossido di etile, o acido canfovinico** = $Ho,AeO,2\bar{C}a$ è stato ottenuto da Malaguti scaldando un miscuglio d'acido canforico, d'alcool e d'acido solforico. Questo composto si separa coll'aggiunta dell'acqua sotto forma d'un'olio molto denso. L'equivalente d'acqua che contiene può essere rimpiazzato da una base fissa, in modo da ottenere una classe di sali neutri.

**Canforato neutro d'ossido d'etile o etere canforico.** = $Aco,\bar{C}a$. (Malaguti) — L'Etere Canforico si ottiene facendo bollire nell'acqua l'acido canfovinico. Questo composto si sdoppia producendo acido canforico idrato ed Etere Canforico.

È questo un liquido oleoso pesante di sapore amaro disgustosissimo. La sua densità è di 1,029; bolle fra 285° e 287°.

**Acido canforico anidro.** = $C^{10}H^7O^3$. — Abbiamo già indicato come si ottiene questo prodotto: ci resta a studiare le sue proprietà.

Esso cristallizza in bei prismi bianchi e splendenti, senza reazione acida, insipidi in principio, ma irritanti inseguito la gola in un modo sensibile. È poco solubile nell'acqua fredda ed un poco più nella bollente, l'alcool bollente lo scioglie abbondantemente, e lo deposita per raffreddamento in cristalli d'una lunghezza considerevole. L'etere lo scioglie anche meglio.

A 130°, comincia a sublimarsi in begli aghi bianchi; a 217° si fonde in un liquido incoloro, ed entra in ebullizione al di sopra di 270°, distillando senza lasciar residuo.

L'Acido Canforico anidro fatto lungamente bollire nell'acqua finisce coll'idratarsi. Se si scioglie nell'ammoniaca caustica e si evapora la soluzione a dolce calore; si produce un liquido sciropposo che si rappiglia dopo alcuni giorni in una massa cristallina. Secondo Malaguti la composizione di questi cristalli è espressa esattamente da

$$AzH^3,C^{10}H^7O^5$$

Essi costituiscono adunque del canforato d'ammoniaca anidro.

Laurent considera diversamente la costituzione di questo composto. Difatti, egli ha osservato che mescolando un'alcali al nuovo sale non si sviluppa che la metà dell'ammoniaca assorbita dall'acido anidro; l'altra metà resta nel sale potassico o sodico, l'acido del quale corrisponde per la composizione e le proprietà all'acido ossamico. Una prova che questo sale non contiene nè ammoniaca nè ossido d'ammonio si è, che il cloruro di platino non produce nella sua soluzione, quando è a base di soda, alcun precipitato di cloroplatinato d'ammoniaca.

Il nuovo acido di questo sale ha ricevuto il nome di

**Acido canfamico**, ed ha, secondo Laurent, la seguente composizione

$$C^{20}H^{14}O^5,AzH^3=2(C^{10}H^7O^3)+AzH^3-HO$$

acido Canfamico 2 eq. ac. Canforico anidro

Perciò il canforato d'ammoniaca anidro di Malaguti, non è che un Canfamato d' ammoniaca. Difatti

$$2(AzH^3,C^{20}H^7O^3) = AzH^4O,C^{20}H^{16}AzO^5$$

2 eq. Canforato di Ammoniaca anidro — Canfamato di Ammoniaca.

Dunque nella formazione del Canfamato di ammoniaca, un equivalente di acido canforico anidro ed uno di gas ammoniaco si decompongono reciprocamente, perdendo l'uno un equiv. d'ossigeno l'altro un equiv. d'idrogeno per formare dell' acqua, mentre gli elementi restanti si combinano ad un equiv. d'acido canforico anidro per costituire l' acido canfamico.

Ecco come accade la reazione.

$$2(C^{20}H^7O^3)+2AzH^3= C^{20}H^{16}O^5,AzH^3+AzH^3+HO$$

Laurent ha preparato il Canfamidato d'ammoniaca, facendo agire del gas ammoniaco fino a saturazione sull'acido canforico anidro sciolto nell' alcool anidro. Egli ha pure ottenuto dei composti analoghi a questo, facendo agire il gas ammoniaco sù diversi acidi anidri come p. es. sull'acido tartrico, sull'acido lattico ec.: gli acidi azotati che ne sono resultati sono stati da lui distinti col nome generale di acidi *Amidici*, il tipo dei quali è l'acido ossamico.

**Canfimide.** $2(C^{20}H^7O^3),AzH$. Questo composto si ottiene, mantenendo il canfamato d'ammoniaca ad una temperatura di 150° a 160°, finchè perde dell'acqua e dell'ammoniaca.

Il residuo è sublimabile e si deposita allo stato polverulento, ma coll' ajuto del microscopio presenta delle tracce di cristallizzazioni imitanti le foglie della felce. La sua soluzione alcoolica deposita col raffreddamento degli ammassi di piccoli cristalli aggruppati nella stessa guisa, ma quando il raffreddamento è lento si depositano delle lamine esagone.

Nella formazione del Canfimide, il canfamidato di ammoniaca perde un equivalente di ammoniaca ($AzH^3$) e due equivalenti di acqua, uno dei quali è dovuto all'ossido di ammonio, l'altro all'acido canfamico.

**Acido solfocanforico.** $= C^9H^7SO^5.=C^9H^7O^3,SO^3$ — Molto rimarchevole è l'azione che l'acido solforico esercita sull'acido canforico anidro. Filippo Walter ha osservato, che facendo agire l' acido solforico concentrato sull' acido canforico ridotto in polvere, ad una temperatura di 80° ed agitando continuamente il miscuglio, si sviluppa una quantità considerevole di gas ossido di carbono. Terminato lo sviluppo di questo gas, se si mescola all'acqua il liquido residuo e si evapora il miscuglio nel vuoto della macchina pneumatica, si formano de' bei cristalli d'acido Solfocanforico.

L' acido solforico reagendo sull' acido canforico anidro ne ossida un equivalente di carbonio trasformandolo in ossido di carbonio, e l' acido solforoso che ne resulta si combina agli elementi restanti costituendo l'acido di cui si tratta. Infatti

$$C^{10}H^7O^3=C+C^9H^7O^3$$

Acido Canforico anidro

Acido Solforico $SO^3=O+SO^2$

$$CO+C^9H^7SO^5$$

Acido Solfocanforico.

**Acido canfolico.** $=HO,C^{20}H^{17}O^5$. — Facendo passare una corrente di vapori di canfora attraverso una colonna di frammenti di potassa e di calce fusi insieme e mantenuti ad una temperatura compresa fra 300° e 400°, si forma un sale a base di potassa, che sciolto nell'acqua e decomposto con un acido lascia depositare una sostanza bianca, che è l'Acido Canfolico.

Quest'acido ha la consistenza della canfora, arrossa facilmente il tornasole, e satura perfettamente le basi. La sua composizione è rappresentata perfettamente da un equivalente di canfora e due di acqua.

$C^{20}H^{16}O^2$=Canfora
$H^2O^2$=2 eq. d'Acqua

$C^{20}H^{18}O^4$=Acido Canfolico idrato.

**Canfrone.** $=C^{20}H^{21}O$. — Questo prodotto è stato ottenuto da Fremy, facendo passare dei vapori di canfora in un tubo di porcellana contenente della

calce, e scaldato al rosso. È un'olio leggiero, che bolle a 75°, solubile nell'alcool, nell'etere ed insolubile nell'acqua.

**Essenza d'Assenzio.** = $C^{20}H^{14},2HO$. — Secondo le esperienze di Leblanc, l'essenza di Assenzio (*Artemisia absinthium*) ha la stessa composizione della canfora delle Laurine, e sottoposta all'azione dell'acido fosforico anidro fornisce del canfogene ($C^{20}H^{14}$).

L'Essenza d'Assenzio bruta è un liquido di color verde cupo, ma distillata diverse volte su della calce viva diviene incolora. In questo stato bolle verso 205°, è più leggiera dell'acqua, possiede un'odore penetrante d'assenzio ed un sapore abbruciante.

**Essenza di Puleggio.**

$C_2^{0}H_1^{4},2HO$ — L'essenza della *Mentha pulegium* è stata analizzata da Kane, che v'ha trovato 79,0 di carbonu, 10,9 d'idrogeno, 10,1 d'ossigeno, numeri che coincidono perfettamente con quelli della combustione della canfora delle Laurine.

## *Essenze delle Ombrellate*

Le essenze di *Anacio*, di *Finocchio*, di *Cumino* e delle altre ombrellate hanno la stessa composizione atomica, e possono essere rappresentate dalla formola comune $C^{20}H_{12}O_2$. Perciò, si può supporre che derivino dal Cimene, che abbia perduto due equivalenti d'idrogeno ed acquistato in sua vece due equivalenti di ossigeno.

**Essenza d'Anacio.** — I frutti della *Pimpinella anisum* somministrano una essenza incolora o leggiermente giallastra, di un sapore aromatico soave e dolciastro, la quale si concreta a 10°C e ritorna fluida a 17°. Si compone di due principj volatili, di cui uno è solido e l'altro liquido all'ordinaria temperatura. Le proporzioni di questi due principj sono variabili. Essi hanno la stessa composizione. Il principio solido si ottiene spremendo l'essenza bruta fra della carta sugante, e si purifica con ripetute cristallizzazioni nell'alcool. Consiste in una massa bianca e cristallina fusibile a 20°, che bolle e si volatilizza intieramente a 224°.

Il cloro ed il bromo agiscono vivamente sull'essenza d'anacio, formando dei prodotti solidi, bianchi e risplendenti in cui tre equivalenti d'idrogeno sono rimpiazzati da altrettanti equivalenti dei due corpi alogeni. Il composto bromato è stato più particolarmente studiato, e Cahours gli dà il nome di Bromanisile.

**Azione dell'acido solforico sull'Essenza d'Anacio concreta.**

Quando si agita dell'Essenza d'Anacio con delle piccole quantità d'acido solforico concentrato, p. es. 1 $^1/_2$ p. d'acido per 1 parte d'essenza, questa si scioglie comunicando al liquido un bel color rosso di sangue, e si trasforma prontamente in una sostanza resinosa, la quale lavata e purificata con una distillazione si presenta sotto la forma d'una sostanza solida perfettamente bianca, fusibile a 110°, più pesante dell'acqua, insolubile in questo liquido, poco solubile nell'alcool, ma assai più nell'etere da cui si deposita coll'evaporazione spontanea in piccoli aghi cristallini. Essa è dotata della stessa composizione dell'essenza d'Anacio, ed ha ricevuto il nome di

**Anisoina.**

**Azione dell'acido nitrico sull'Essenza d'Anacio**

Quando si tratta l'Essenza d'Anacio con acido nitrico della densità di 23.° o di 24°, la reazione che ha luogo produce due sostanze particolari, cioè un liquido rossastro ed un'acido cristallizzabile in lunghi e begli aghi.

Cahours, a cui debbonsi tutti questi interessanti studj sull'essenza d'Anacio, ha distinto il primo col nome d'*Idruro d'Anisile*, il secondo col nome d'*Acido Anisico*, e ciò per l'analogia che presentano l'uno cogl'idruri di salicile e di benzoile, l'altro cogli acidi salicilico e benzoico.

**L'idruro d'anisile** ($C^{16}H^8O^4$) è un liquido più denso dell'acqua, di odore aromatico, di color giallastro e di sapore abbruciante. È poco solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool e nell'etere. Bolle

a 250.° Versato goccia a goccia sull'idrato di potassa fuso, lascia sviluppare dell'idrogeno, e nel tempo stesso si forma un sale a base di potassa, da cui gli acidi separano un' acido che ha la stessa composizione dell'acido anisico.

L' ammoniaca caustica per un contatto prolungato trasforma l'Idruro di Anisile in un composto analogo all' idrobenzamide.

L'acido nitrico debole lo converte per mezzo della bollitura in acido anisico.

Queste reazioni indicano evidentemente, che fra questa sostanza e l'acido anisico esistono delle relazioni analoghe a quelle che passano fra l'olio di mandorle amare e l'acido benzoico, l'idruro di salicile e l' acido salicilico, l' essenza di cumino e l'acido cuminico.

La formazione dell'idruro di Anisile per mezzo dell'essenza d'anacio si spiega facilmente ; infatti si ha

$$C^{20}H^{12}O^2 - C^4H^4 + O^2 = C^{16}H^8O^4$$

Es. d'Anacio — Idruro d'Anisile

**L'acido anisico** ($C^{16}H^8O^6$) cristallizza in aghi fini ed è volatile senza decomposizione È monobasico e la formola generale de'suoi sali è

$$MO,C^{16}H^8O^6$$

Distillato sopra un eccesso di barite perde due equiv. d' acido carbonico e produce un liquido mobilissimo che bolle a 150°, dotato della seguente composizione $C^{14}H^8O^2$. Questo prodotto è stato chiamato

**Anisole.**

L'Anisole fornisce dei composti cristallizzabili col cloro e col bromo, e presenta un'analogia evidente col benzole.

Quando si fa bollire l'essenza d'Anacio coll'acido nitrico al massimo di concentrazione, si ottiene dell'

**Acido nitranisico** ($HO,C^{16}H^5AzO^9$)

La **Nitro-aniside** è una sostanza gialla resinosa, che si produce nell'azione dell' acido nitrico fumante sull' essenza concreta d'anacio.

**L'essenza di finocchio** (Anethum foeniculum) si compone di due olj uno dei quali ha la composizione della essenza d'anacio, l'altro, che è più volatile e più difficile a purificarsi, si accosta per la sua composizione alle essenze di limone e di trementina. Questa parte più volatile esposta all'azione del deutossido d'azoto, si addensa, s'intorbida, e per l'aggiunta dell'alcool precipita una sostanza setosa della composizione $C^{15}H^{13}Az^2O^4$.

La parte ossigenata dell'essenza di Finocchio, fornisce coi varj reattivi gli stessi prodotti dell'essenza d'anacio, cioè l'anisoina coll'acido solforico, l'idruro d'anisile e l'acido anisico coll'acido nitrico.

## *Altre Essenze della composizione* $C^{20}H^{12}O^2$.

**Essenza di targone.**

*L'Artemisia dracunculus* della famiglia delle sinantere, fornisce un essenza, che è stata recentemente riconosciuta da Gerhardt isomera coll'essenza d'anacio. Le sue proprietà fisiche sono diverse da quelle di quest' essenza, poichè ha un' odore differente e non si solidifica a 0°; ma le metamorfosi che subisce sotto l' influenza de' reattivi chimici sono esattamente le stesse.

**Essenza d' anacio stellato.**= (*Illicium anisatum* delle *Magnolacee*)

Ha pure la stessa composizione dell'essenza d'anacio. È di color giallo chiaro, e presenta presso a poco lo stesso odore e lo stesso sapore di questa essenza. Nonostante è dotata di maggior fluidità, e si conserva liquida anche a + 2. Si scioglie facilmente nell' alcool e nell'etere.

## 5. Genere Cedrene=$C^{32}H^{24}$

Il Cedrene costituisce la parte liquida dell' essenza che vien somministrata dal legno del cedro della Virginia (Juniperus Virginiana.)

Questo liquido ha un'odore particolare aromatico che non somiglia punto quello dell'essenza di cedro cristallizzata. Il suo sapore è debole in principio, ma diviene dopo un certo tempo sensibile e analogo a quello del pepe. Bolle a 248;° la sua densità è di o, 984, ed allo stato di vapore di 7,9=4 vol.

**Essenza di cedro concreta** = $C^{32}H^{24}$, 2 HO. — L'Essenza di Cedro solida bruta si presenta sotto l'aspetto d'una massa cristallina, bianca, leggiermente colorita di rosso dalla sostanza colorante del legno del cedro. Si libera dalle sostanze estranee sottoponendola alla distillazione e spremendo il prodotto in un cenelo. Con questo mezzo si giunge a separare la maggior parte dell'essenza liquida; nonostante bisogna far cristallizzare il prodotto nell'alcool ordinario, che scioglie più facilmente l'essenza liquida; di modo che questa resta nelle acque madri.

Così purificata, l'Essenza di Cedro concreta si presenta sotto la forma di una massa cristallina d'una bellezza e d'uno splendore rimarchevoli. Il suo odore è aromatico e rammenta quello del lapis Conté; il suo sapore non è molto pronunziato. Si fonde a 74° e bolle a 282°; la densità del suo vapore è eguale a 8,4.

È poco solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool, da cui si precipita per raffreddamento in aghi cristallini di aspetto setoso. —

Distillato con acido fosforico anidro, si sdoppia in acqua e cedrene, Infatti.

$$C^{32}H^{26}O^{2}=C^{32}H^{24}+2HO$$

Es. di Cedro concreta — Cedrene

## 4° Genere. Timene=$C^{20}H^{15}$.

Il Timene costituisce il carburo d'idrogeno che ottiensi distillando l'essenza di Timo ossigenata sull'acido fosforico anidro.

**L'Essenza di Timo** (Thymus vulgaris) è un miscuglio a proporzioni variabili di due essenze l'una più ossigenata dell'altra e di Timene; ma questo carburo d'idrogeno non può estrarsi colla semplice distillazione, ed è sempreaccompagnato dall'essenza di Timo meno ossigenata e più volatile. Ciò resulta dall'analisi del primo prodotto della distillazione, che bolle a 175°; infatti la sua composizione si accorda perfettamente colla formola $C^{24}H^{16}O$, ma la densità de' suoi vapori è infinitamente più piccola di quella che la teoria richiede.

Esperienza 4,801
Teoria . . 7,790

L'Essenza di Timo più ossigenata ha per formola $C^{20}H^{15}O^{2}$.

Ha l'aspetto di un'oliograsso ed è dotata di un'odore molto intenso di timo. È più leggiera dell'acqua, bolle a 235° e la densità del suo vapore è eguale a 5,511.

Distillata ripetutamente sull'acido solforico anidro perde due equiv. d'acqua e si trasforma in Timene. Infatti

$$C^{20}H^{15}O^{2}=C^{20}H^{15}+2HO.$$

## 5° Genere. Mentene=$C^{20}H^{18}$

Il Mentene è stato ottenuto da Filippo Walter trattando l'essenza di menta piperita coll'acido fosforico anidro.

È un liquido trasparente, mobilissimo, di odor grato e di sapor fresco. È solubile nell'alcool e nell'etere, e brucia con fiamma fuliginosa; bolle a 163°, e presenta la densità di 0,851. La densità del suo vapore è eguale 4,835.

Facendo agire il cloro sul Mentene, si ottiene un liquido siropposo giallo più pesante dell'acqua, che brucia con fiamma verde e fuliginosa. È dotato della composizione $C^{20}H^{15}Cb^{5}$.

**L'essenza di menta piperita** (Mentha piperita) $C^{20}H^{18}$,2HO.

Quest'essenza si compone di una parte liquida e di uno stearoptene abbondante, che si separa colla pressione e si purifica colla cristallizzazione nell'alcool. Lo stearoptene è stato meglio studiato, e presenta la composizione che abbiamo indicata. Si presenta sotto la forma di prismi incolori, d'un sapore e d'un odore proprj all'essenza di menta piperita. È poco solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool e nell'etere, si fonde a 34° e bolle a 213°.

Se si distilla l'Essenza di Menta concreta su del percloruro di fosforo si sviluppa un liquido giallastro oleoso, che lavato con acqua e ridistillato si presenta composto di $C^{20}H^{16}Cb$. Ha ricevuto il nome di *Cloromentene*, ma è realmente un cloruro di mentene.

## 6° Genere Oleenene=CH

**Essenza di Rose**—Si estrae da diverse specie di rose (Rosa centifolia, Rosa moschata, Rosa sempervirens ecc. È gialla, densa e si rappiglia ad una bassa temperatura in una massa butirrosa composta di laminette trasparenti, incolore e lucide. Questa massa non ritorna completamente liquida che a 28°, o 30°.

Quando è molto divisa il suo odore è gratissimo, ma odorata in massa cagiona il dolor di testa. Il suo sapore è aromatico e soave. La sua densità è di 0,806 È poco solubile nell' alcool e molto meno nell' acqua.

L' Essenza di Rose è un miscuglio di stearoptene e d' un olio liquido che secondo De-Saussure è ossigenato.

Lo Stearoptene secondo Blanchet e Sell è un carburo d' idrogeno i cui elementi sono nello stesso rapporto che nel gas olefico, nel metilene ec. ec.; perciò la sua composizione può essere espressa da CH, ma lo stato di condensazione delle sue molecole non è anche stato determinato. Si ottiene allo stato puro trattando l' essenza coll' alcool, sciogliendo il residuo nell'etere, e precipitando coll' alcool. Forma delle laminette cristalline fusibili a 35° e capaci di bollire fra 280° e 300°.

**Essenza di Ruta**=$C^{20}H^{20}O^2$—Si ottiene distillando la ruta ( Ruta graveolens ). È di color giallo bruno, della densità di 0, 837; esposta ad una temperatura di —1° o —2° cristallizza intieramente in lamine lucenti. Bolle a 230°.

Will le aveva assegnato la formola

$$C^{20}H^{20}O^3,$$

ma Cahours ha osservato che questa formola non si accorda colla densità de' vapori dell'essenza. Questo chimico trattando l'Essenza di Ruta con acido nitrico concentrato, ha ottenuto un liquido oleoso, volatile, analogo per l'odore ad alcuni acidi grassi, come l'acido caprico e l'acido capro ico. Contiene due equivalenti d' ossigeno di più della Essenza di Ruta, perciò la sua formola è eguale $C^{20}H^{20}O^4$. Ha ricevuto il nome d'*Acido Rutico*. Cahours considera l'Essenza di Ruta come un ossido del carburo d' idrogeno $C^{20}H^{20}$ corrispondente agli aldeidi; e l'Acido Rutico come analogo agli acidi che derivano dall' ossidazione degli aldeidi.

## 7.° Genere Agliene=$C^6H^6$

**Essenze d'aglio e di cipolla.** Quando si distilla dell'aglio (*Allium sativum*), o della cipolla (*Allium cepa*) sull' acqua, passa un olio pesante, bruno e fetido, che si compone in gran parte di un principio solforato (Solfuro d'Agliene) che dà origine ad una serie di nuovi composti descritti da Wertheim. L' essenza bruta contiene inoltre una piccola quantità d'un altro principio solforato e di un olio ossigenato ( Ossido d' Agliene ). Cinquanta chilogrammi d'aglio somministrano da 100 a 120 grammi d'olio bruto.

**Solfuro d'agliene.** = $C^6H^5S$. — Per preparare questo composto, si rettifica l'olio bruto in un bagno d'acqua salata, e si distilla ripetutamente il prodotto sul potassio finchè non è più attaccato. In questo modo si distrugge l'ossido d'Agliene, e la sua decomposizione è accompagnata dallo sviluppo di gas infiammabili che bruciano con fiamma azzurra. Ciò che distilla dopo questa decomposizione è del Solfuro d' Agliene puro. Il residuo della storta contiene molto solfuro di potassio, la cui formazione si spiega ammettendo nell'essenza bruta d'aglio l'esistenza di un solfuro superiore, che sia ridotto dal potassio allo stato di Solfuro d'Agliene.

Il Solfuro d' Agliene è un liquido perfettamente incoloro, limpido, che refrange considerevolmente la luce.

È poco solubile nell'acqua, solubilissimo nell' alcool e nell'etere.

L'acido nitrico l'attacca vivamente producendo dell'acido ossalico; l'acido solforico concentrato lo scioglie colorandosi di porpora, ma l' acqua sembra separarne l' olio inalterato.

La maggior parte delle soluzioni metalliche sono senza azione sul Solfuro di Agliene, ma il bicloruro di platino vi forma un precipitato giallo, il bicloruro di

mercurio un precipitato bianco, e il nitrato d'argento un precipitato nero.

Quando si mescola una soluzione di nitrato d'argento con dell'essenza d'aglio, dopo qualche tempo si produce un precipitato di solfuro d'argento, e nello stesso tempo si forma un composto cristallino ed il liquido diviene acidissimo. Se si abbandona il liquido al riposo durante ventiquattro ore, poi si fa bollire e si filtra il liquido bollente, col raffreddamento si depositano dei prismi schiacciati e splendenti, spesso aggruppati in forma di raggi. Questa combinazione è poco solubile a freddo nell'alcool e nell'etere, solubilissima invece nell'acqua. Essa contiene secondo le analisi di Wertheim $C^6H^5O,AgO,AzO^5$.

Questa combinazione annerisce se si scalda a 100°; scaldata di più brucia con qualche leggiera esplosione, lasciando dell'argento metallico.

Trattata coll'ammoniaca, lascia separare delle gocciolette oleose che Wertheim considera come dell'Ossido d'Agliene,

$$(C^6H^5O),$$

ma che non sono anche state analizzate.

Quando si mescolano delle soluzioni alcooliche concentrate d'essenza di aglio e di bicloruro di mercurio, si forma immediatamente un abbondante precipitato bianco, pochissimo solubile nell'alcool e nell'acqua. Esso contiene $Hg^4All^2Ch^5$.

Il precipitato cagionato nel solfuro d'agliene dal bicloruro di platino è giallo, quasi insolubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere, e non si ottiene sotto forma regolare. Contiene $All^4Pt^4Ch^3S^9$.

## 8° Genere.

## Carburo d'idrogeno anomalo

**Caoutchouc o gomma elastica.** $=C^8H^7$. — È il prodotto della disseccazione d'un sugo lattiginoso che si estrae per incisione da diversi alberi dell'America Meridionale e delle Indie Orientali, come dalla *Hoevea guianensis*, dall'*Jatropha elastica*, dal *Ficus religiosa* ec ec.

Il sugo fresco contiene secondo Faraday, 31,7 p. cento di Caoutchouc, 1,9 d'albumina vegetabile, una traccia di cera, 7,13 d'una sostanza azotata, amara, bruna solubile nell'acqua e nell'alcool, e che è precipitata dal nitrato di piombo; 2,9 p. cento d'una sostanza azotata solubile nell'acqua e insolubile nell'alcool, e 56,37 p. d'acqua contenente una piccola quantità d'acido libero che precipita il nitrato di piombo, e colorisce di verde i sali di perossido di ferro senza precipitarli. Queste sostanze sono allo stato secco nel Caoutchouc ordinario, il quale vien preparato spandendo il succo sopra descritto su delle forme di argilla non cotta, e disseccandolo sopra una fiamma libera. Allora rompendo la forma esso può essere facilmente ritirato.

Il color nero che lo caratterizza ordinariamente è dovuto al fumo della fiamma su cui è stato diseccato. Il Caoutchouc puro, quello cioè che è stato disseccato senza affumicarlo, ha una densità di 0,925, e si presenta sotto la forma di una massa trasparente incolora o leggiermente giallastra. Liberato dalle impurità che lo accompagnano non contiene ossigeno: 100 p. di esso contengono 87,5 di carbono e 12,5 d'idrogeno. La sua formola è dunque presso a poco la seguente: $C^8H^7$ (Faraday)

Il Caoutchouc è rimarchevole per la sua elasticità. È insolubile nell'acqua e nell'alcool; ma assai solubile nell'etere puro. Quando s'immerge un piccolo sacco di gomma elastica nell'etere e vi si lascia per circa ventiquattro ore, esso si rammollisce e diviene suscettibile di dilatarsi considerevolmente, a tal segno che può inalzarsi nell'aria quando si riempie di gas idrogeno (Mitchell)

I migliori disolventi del Caoutchouc sono gli olj essenziali, gli olj di catrame di carbon fossile, e quelli che si ottengono colla distillazione secca del Caoutchouc medesimo.

Con una lunga ebullizione nell'acqua il Coutchouc si rammollisce, si gonfia e diviene più facile a sciogliersi negli olj e nell'etere. Scaldato a 232° entra in fusione e somministra una massa aderente, viscosa, che si mantiene in questo stato anche dopo il raffreddamento.

La Gomma Elastica è di un grande uso nelle arti industriali per la fabbricazione dei tubi elastici e dei tessuti impermeabili inventati da Mac' Intosh. Questi

tessuti si preparano spalmando con varj strati di vernice di Caoutchouc una superficie d'una stoffa di lana, sovrapponendo quindi due superfici così verniciate, e passando la doppia stoffa fra due cilindri.

### *Prodotti della distillazione secca del Caoutchouc.*

Il Caoutchouc riscaldato al di sopra del suo punto di fusione, lascia distillare un prodotto fluido che è un miscuglio di varj idrocarburi diversamente volatili. Il più volatile bolle a 3° ed il meno volatile a 360°. Secondo Himly tutti questi prodotti appartengono al tipo $C^3H^4$; ma Gregory e Bouchardat, che li hanno esaminati, si sono assicurati che alcuni di essi sono analoghi al gas oleifico. La *Caoutcina* di Himly è uno di questi liquidi. Il suo punto d'ebullizione è a 115°.

La proprietà più importante di questi prodotti è quella di sciogliere il caoutchouc.

## Resine

Le Resine hanno la più stretta relazione cogli olj essenziali. Esse contengono tutte dell'ossigeno e sembrano derivare dall'azione di questo principio sulle essenze. Infatti, abbiamo veduto che non solo l'ossigeno atmosferico, ma ancora gli altri agenti ossidanti sono capaci di resinificare gli olj volatili. Inoltre esistono moltissimi esempj di resine secrete dai vegetabili, disciolte nelle essenze di cui non sono che semplici derivati. Così, la Colofonia scola dai pini disciolta nell'essenza di trementina da cui deriva. Perciò è molto probabile che le Resine non sieno mai un prodotto diretto della vegetazione, ma che la loro formazione sia sempre preceduta da quella di un olio essenziale.

Liebig ammette, che nella resinificazione delle essenze l'ossigeno non si limiti a fissarsi su di esse, ma che vi agisca anche a guisa del cloro o dello iodio, cioè a dire impadronendosi di una porzione del loro idrogeno e sostituendovisi equivalente ad equivalente. Perciò le Resine secondo questo illustre chimico contengono sempre qualche equivalente d'idrogeno di meno dell'essenza da cui derivano.

Le essenze conterrebbero allora l'idrogeno in due stati diversi, perchè una porzione potrebbe essere sostituita dall'ossigeno, mentre l'altra non potrebbe separarsi dalla sostanza di cui fa parte. Così, la costituzione dell'essenza di trementina dovrebbe essere espressa dalla formola

$$C^{20}H^{15},H.$$

Le analisi che sono state fatte fin qui delle Resine presentano tanta incertezza nei loro resultati, che, nello stato attuale della scienza, è molto difficile decidere se le idee di Liebig su questo soggetto sono giuste.

La Colofonia, che può essere considerata come il tipo delle Resine, è composta di due principj particolari, l'acido Pinico e l'acido Silvico. Le analisi di Enrico Rose danno a questi principj la composizione seguente

$$\text{Acido Silvico} = C^{20}H^{16}O^2$$
$$\text{Acido Pinico} = C^{40}H^{30}O^4$$

Liebig invece rappresenta il primo colla formola $C^{20}H^{15}O^2$ ed il secondo colla formola $C^{40}H^{30}O^4$, ed è su queste basi che fonda la sua teoria. Infatti, l'essenza di trementina. ($C^{20}H^{16}$) perdendo un'equiv. d'idrogeno ed acquistandone due d'ossigeno produce l'acido Silvico.

$$C^{20}H^{16} - H + O^2 = C^{20}H^{15}O^2$$

L'acido Pinico dovrebbe considerarsi prodotto da due equiv. d'essenza di trementina che abbiano subito la medesima sostituzione. Bisogna però ammettere in questo caso, che l'essenza di trementina prima di convertirsi negli acidi Pinico e Silvico subisca un grado intermedio di ossidazione, vale a dire divenga $C^{20}H^{15}O$.

Le osservazioni di Fremy sulla decomposizione della Colofonia per mezzo del calore e della calce, si oppongono alle idee di Liebig. Infatti, egli ha ottenuto nelle rammentate condizioni due prodotti diversi cioè il *Resinone* $C^{22}O^{11}O$ e il *Resineone* $C^{20}H^{14}O^2$.

La loro produzione si spiega benissimo

ammettendo la decomposizione di quattro equivalenti di Colofonia della composizione $C^{20}H^{16}O^{2}$. Infatti

$$4C^{20}H^{16}O^{2}=2C^{19}H^{15}O+C^{20}H^{16}O^{2}+2CO^{2}$$

2 eq. di Resinone — 1 eq. di Resineone

Considerando esatta la formola $C^{10}H^{16}O^{2}$ che Liebig assegna alla Colofonia, non si potrebbe spiegare la formazione dei prodotti di Fremy.

Perciò noi ammetteremo con Enrico Rose, che la Colofonia, o per meglio dire gli acidi Pinico e Silvico che la formano resultino da una semplice ossidazione del carburo d'idrogeno che costituisce l'essenza di trementina.

Le Resine sono ordinariamente un prodotto del regno vegetabile, scolano talora dagli alberi disciolte in un'olio essenziale, talora occupano l'interno dei tronchi e della scorza. Nel primo caso lasciano volatilizzare nell'aria il loro olio essenziale, e si disseccano. Anche il regno minerale offre delle resine, e sono le così dette *Resine fossili*, le quali devono la loro origine a dei vegetabili antidiluviani.

Le Resine sono molto numerose, sono solide, fragili, inodore ed insipide quando sono pure, semitrasparenti e di colore ordinariamente giallastro. Nessuna è conduttrice del calore e dell'elettricità e tutte si elettrizzano negativamente collo sfregamento. Sottoposte all'azione del fuoco si fondono, quindi si decompongono: se sono in vasi chiusi si trasformano in una grande quantità di gas carburi d'idrogeno e d'olj empireumatici; in vasi aperti bruciano con fiamma gialla spandendo degli abbondantissimi fumi neri.

*Le Resine propriamente dette* sono totalmente insolubili nell'acqua. Quelle resine che vi si sciolgono in parte sono dei miscugli naturali di resine e di gomme, e sono perciò chiamate *Gommo-resine*. Le Resine naturali sono ordinariamente dei miscugli di varie Resine semplici.

L'alcool scioglie più o meno tutte le resine; ve ne sono però alcune che vi si sciolgono solo alla temperatura della ebullizione. La coppale vi si scioglie con difficoltà anche a caldo. Varie resine possono ottenersi cristallizzate in forma regolare dalle loro soluzioni alcooliche. L'acqua intorbida queste soluzioni e ne precipita le resine. Molte resine sono solubili nell'etere, altre non ne sono quasi attaccate. Gli olj grassi, le essenze, il solfuro di carbono sono pure i dissolventi di queste sostanze.

### *Prodotti della distillazione secca delle Resine.*

Le Resine non sono mai volatili, ma si decompongono tutte più o meno quando si espongono ad un'alta temperatura. Esse forniscono ordinariamente dei carburi d'idrogeno gassosi e liquidi, dell'acqua, dell'acido carbonico, e lasciano un residuo di carbone.

Fremy ha osservato che distillando della Colofonia si ottiene dell'acqua, un poco d'essenza di trementina, un olio poco fluido, giallo, inodoro ed insipido, che la rettificazione rende incoloro. Questo prodotto, al quale Fremy assegna la composizione $C^{20}H^{15}O$, ha ricevuto il nome di *Resineina*.

Quando la Colofonia è esposta al calor rosso negli apparecchi a gas, somministra varj prodotti idrogenati, fra i quali Pelletier e Walter hanno riconosciuto.

il *Retinole* $=C^{32}H^{16}$
il *Retisterene* $=C^{30}H^{15}$
il *Retirelene* $=C^{16}H^{12}$
il *Retinafta* $=C^{14}H^{8}$.

Dei carburi d'idrogeno che ottengonsi nella distillazione delle altre resine, parleremo trattando di ciascuna di queste in particolare.

## Resine propriamente dette.

Il modo col quale queste Resine agiscono sugli alcali permette di stabilire fra di esse una certa distinzione. Alcune arrossano i colori azzurri vegetabili, e sono difatto degli acidi energici capaci di neutralizzare le basi; altre sono senza azione sui colori vegetabili nè si combinano alle basi. Perciò possono distinguersi in *Acide* e in *Neutre*.

Le Resine acide decompongono i carbonati alcalini alla temperatura della ebul-

lizione e si sciolgono facilmente nei lissivi alcalini; la loro soluzione alcoolica non è precipitata dall'ammoniaca ed il precipitato che l'acqua vi forma è completamente solubile in questo alcali. La soluzione alcoolica delle resine acide mista all'ammoniaca precipita i sali d'argento allo stato cristallino, ed il precipitato si scioglie in un'eccesso di ammoniaca. Le combinazioni delle resine acide cogli alcali portano il nome di *Resinati* o di *Saponi di resina*.

Le Resine neutre non si combinano agli alcali e la loro soluzione alcoolica è precipitata dall'ammoniaca. Esse formano per la loro composizione e pei loro caratteri l'anello di passaggio fra le essenze e le resine acide. Quest'ultime meriterebbero di far parte insieme alle essenze di natura acida, della grande sezione dei principj immediati acidi, ma la maggior parte di esse sono ancora sì poco studiate che non avremmo potuto situarle con sicurezza.

## *Resine Acide*

**Colofonia.** Varie specie del genere *Pinus* (P.Sylvestris, pinaster, abies, picea, maritima ec.) trasudano un prodotto resinoso giallastro che indurisce all'aria, il quale ha ricevuto il nome di *Trementina*. Esso è composto principalmente di Colofonia e d'essenza di trementina. Queste sostanze si separano per mezzo della distillazione: l'olio essenziale passa nei recipienti, e la Colofonia resta nella cucurbita allo stato liquido, e per raffreddamento si solidifica dopo averla tirata al di fuori. Nella fabbricazione della Colofonia e dell'essenza di trementina si ottengono anche varj altri prodotti che sono di un uso comune; tali sono la pece gialla, la pece nera, il catrame, e la pece grassa.

*La Pece gialla* o *Pece di Borgogna* non è altro che della resina di trementina solidificata all'aria, e purificata per mezzo della fusione e della filtrazione attraverso un letto di paglia.

*La Pece nera* si ottiene coi residui resinosi che restano sulla paglia impiegata come filtro nella precedente operazione.

*Il Catrame e la Pece grassa* sono dei miscugli di trementina e di sostanze carbonose, ottenuti colla distillazione dei legni resinosi, come dei rami di pino ec.

La Colofonia è costituita da un miscuglio di varie resine. Enrico Rose chiama

**Acido silvico** la resina cristallizzabile della Colofonia. La sua formola è $C^{20}H^{16}O^{2}$.

Per prepararlo si stempra della Colofonia ben polverizzata nell'alcool di 0,60; il liquido torbido deposita dopo un certo tempo l'Acido Silvico impuro allo stato di fiocchi gialli, che si separano dal liquido sovrastante e si lavano a più riprese con alcool della stessa forza. Poi si sciolgono a caldo nell'alcool di 0,80, e si aggiunge dell'acqua alla soluzione bollente per precipitare una porzione della resina. Questa si deposita allo stato di goccie brune, e la soluzione sovrastante si schiarisce. Si decanta mentre la massa è sempre calda; ed allora le goccie resinose cristallizzano per raffreddamento. Si separano dall'acqua madre, si ridisciolgono nell'alcool e si fanno nuovamente cristallizzare collo stesso metodo.

Si ripete questa operazione finchè i cristalli che ottengonsi non sono perfettamente incolori.

L'Acido Silvico cristallizza in piccolissimi prismi quadrilateri o in lamine sottilissime, si fonde a 152°, un calore maggiore lo decompone; è solubilissimo nello alcool anidro, nell'etere, negli olj grassi e volatili e negli olj empireumatici. Si combina alle basi, formando dei sali solubili negli stessi disssolventi.

**L'acido pinico** costituisce la parte incristallizzabile della Colofonia. Liebig gli assegna la formola $C^{40}H^{32}O^{4}$. Si ottiene trattando la colofonia polverizzata con alcool di 0,72, che scioglie l'acido Pinico e lascia l'acido silvico.

Si precipita la soluzione con acetato di rame, e dopo aver decomposto il nuovo sale di rame coll'acido cloridrico si fa bollire a più riprese l'acido pinico nell'acqua.

Le proprietà di quest'acido e dei suoi sali somigliano a quelle dell'acido silvico e dei silvati; però i sali del primo sono meno solubili nell'alcool. Il Pinato di magnesia è intieramente insolubile in questo veicolo.

L'acido Pinico sommistra colla sua di-

Digitized by Google

stillazione secca un'altro acido meno solubile nell'alcool, di color bruno, e dotato di una grande affinità per le basi. È questo l'acido *Colofolico*.

Quando si fa fondere della Colofonia in un recipiente di ghisa, e che vi si aggiunge a poco a poco ed a piccole dosi un lissivio di potassa concentrato, accade una viva combinazione accompagnata da sviluppo di vapori acquosi. Il prodotto consiste in una massa solida e fragile, che si scioglie completamente nell'acqua e nello olio di lino. Ha ricevuto il nome di *Sapone di Colofonia*. La sua soluzione acquosa è amara e non presenta alcuna reazione alcalina. S' impiega sovente invece della gelatina ad incollare la carta, ed entra talvolta nella composizione dell' inchiostro da stampa.

La Colofonia è molto impiegata in alcuni luoghi nella illuminazione a gas, giacchè somministra colla distillazione una grande quantità di gas luminoso.

**Resina di Copahu**=
—$C^{40}H^{32}O^{4}$ (Lieibig) Questa resina scola per incisione dal *Copaifera officinalis* albero spontaneo delle Indie Occidentali, disciolta come la precedente in un olio essenziale, costituendo il così detto *Balsamo del Copahu*. Questo balsamo è oleoso, amaro, e possiede un odore caratteristico e disgustoso dovuto all'olio volatile che contiene. La Resina di Copahu può isolarsi da questo prodotto sciogliendolo nell'ammoniaca caustica : l' evaporazione spontanea precipita la resina dalla soluzione, e si purifica lavandola con etere e facendola cristallizzare nell'alcool.

Cristallizza in prismi trasparenti ed incolori che si rammolliscono all' aria. Si combina facilmente alle basi producendo delle combinazioni saline per la maggior parte solubili nell' alcool e nell' etere.

**Coppale**=È ancora incerto se questa resina scola dal *Rhus copallinum* albero dell'America Settentrionale, ovvero da degli alberi del genere *Theocarpus*, *Hymenea* e *Trachylobium*, che crescono nelle Indie Orientali.

È una resina molto dura, fragile, a frattura concoide, giallastra, incolora, insipida. Si fonde senza decomporsi, non fornisce acido succinico nella sua distillazione secca. È poco solubile nell'alcool, nell'etere, nella nafta e negli olj essenziali. L'etere in principio la gonfia, quindi la scioglie; rigonfiata dall'etere è disciolta facilmente dallo alcool bollente.

La potassa e la soda la disciolgono coll'aiuto del calore, ma col raffreddamento la soluzione s' intorbida. Sembra che la resina che si precipita da tal soluzione allo stato di resinato sia assai diversa da quella che resta disciolta.

**Resina Anime**=Scola dall'*Hymenea courbaril*, albero che cresce alle Antille. È composta di due resine, una solubile e l' altra insolubile a freddo nell' alcool. L' alcool bollente le scioglie ambedue e la soluzione è dotata di reazioni acide.

**Resina di guajaco**.=Scola spontaneamente o per incisione dal *Guajacum officinale*, albero dell'America Meridionale. Si può anche ottenere trattando coll' alcool il legno di Guaiaco raspato. La resina che scola naturalmente dall'albero è di un bruno giallastro tendente al verde diafana, e friabile ; somministra una polvere che inverdisce all'aria. Quella che ottiensi per mezzo dell'alcool è bruna e quasi opaca. È fragile, si riduce facilmente in polvere, il suo sapore non si manifèsta immediatamente, ma acquista a poco a poco una certa acrimonia.

La Resina di Guajaco, detta anche Guajacina, si fonde facilmente spandendo un' odore che non è spiacevole. Diviene azzurra in contatto dell'aria e di varie sostanze come la mucillagine di gomma arabica, le radici fresche di cicoria, e di liquirizia, le patate, le cipolle ed altre sostanze vegetabili. L'acido ipoazotico e l' etere nitroso la colorano egualmente in un bell'azzurro, che però sparisce ben presto. La tintura di legno guaiaco mista all'acido idrocianico si colorisce pure in azzurro, ma in un modo passeggiero.

La Resina di Guajaco secondo Unverdorben si compone di due principj, uno dei quali è solubilissimo nell' ammoniaca acquosa, e precipita la soluzione alcoolica dello acetato di rame, l' altro forma coll' ammoniaca una combinazione che ha l'aspetto del catrame, è pochissimo solubile nell' alcool e non precipita l'acetato di rame. La prima resina funziona verso le basi come un vero acido, e produce dei composti salini.

Secondo Thierry, nella resina di Guajaco esiste ancora un'altr'acido particolare, simile al cinnamico ed al benzoico, ma più solubile nell'acqua. Egli lo ha ottenuto per sublimazione, scaldando direttamente la resina, saturando l'acido impuro così ottenuto colla baritie, e decomponendo il sale baritico coll'acido solforico. La sua composizione è espressa colla formola $C^{22}H^{16}O^{6}$.

Il sapone di Goajacina, ossia il resinato a base alcalina, dà colla soluzione d'oro un precipitato che si scioglie in un lissivio di potassa producendo una soluzione di color porporino. Delle combinazioni simili si producono coll'ossido di rame e l'ossido d'argento.

Colla distillazione secca, il sapone di Guajacina fornisce due olj, uno dei quali è più leggiero e più volatile dell'acqua, l'altro è più pesante e meno volatile. Il sapone di Goajacina è solubilissimo nello alcool e nell'acqua.

Pelletier e Deville hanno sottoposto alla distillazione secca la resina di Guajaco, e fra i prodotti ottenuti, due sono in particolar modo rimarchevoli per la loro composizione.

Uno di essi presenta i caratteri degli olj volatili, e la sua composizione $C^{14}H^{8}O^{4}$ non differisce da quella dell'idroro di salicile che per due equivalenti d'idrogeno di più. Al pari di questo idruro si combina alle basi, formando dei sali cristallizzabili che all'aria e all'umidità si trasformano in un corpo nero analogo all'acido melanico del Prof. Piria. Pelletier e Deville hanno assegnato a questo prodotto il nome d'Idroro di Guajacile. L'altro è pure un prodotto oleoso, e sembra derivare dall'acido Guajacico di Thierry, nello stesso modo che l'acetone deriva dall'acido acetico, e la benzina dall'acido benzoico. Infatti esso ha per formola

$$C^{20}H^{16}O^{2}=C^{22}H^{16}O^{6}-C^{2}O^{4}$$

Acido Guajacico.

**Mastice.** — Questa resina si estrae per incisione dalla *Pistacia Lentiscus*, albero che cresce nell'Italia meridionale e nelle isole dell'Arcipelago. È in lacrime o in grani giallastri e trasparenti, che spandono col riscaldamento un'odore aromatico. Tenuta fra i denti e masticata si rammollisce e divien duttile. Contiene due resine che possono separarsi coll'alcool, ma che non sono state ancora studiate.

**Sandracca.**=Questa resina che è molto simile alla precedente, scola dalla *Thuya articulata*, albero che cresce in Barberia. La sua soluzione alcoolica presenta reazioni acide. Differisce dal Mastice perchè non si rammollisce sotto i denti, nè diviene duttile, ma invece si spezza.

## Resine neutre

**Resina Elemi.**=Questa resina giallo biancastra tendente un poco al verde, molle, semistrasparente, di odore alquanto simile a quello del finocchio, scola per incisione dall'*Amyris elemifera*, albero dell'America Meridionale.

È composta di due principj, uno solubile e l'altro insolubile nell'alcool a freddo. Ambedue sono solubili nell'alcool bollente, e la loro soluzione alcoolica non è dotata di proprietà acide. L'ammoniaca la trasforma in una massa gelatinosa, i sali d'argento e di piombo non la precipitano. Secondo Rose i due principj resinosi hanno la composizione seguente —$C^{20}H^{16}O^{2}$.

**Sangue di Drago.** = Questa resina è opaca, inodora, insipida, di color bruno in massa, vermiglio in polvere. Scola dalla *Dracoena draco* albero delle isole Canarie e da varie specie di *Pterocarpus* (*Pt. draco*, *Pt. santalinus*) che crescono sia nell'America Meridionale sia nelle isole della Sonda. La somministrano anche i frutti del *Calamus rotang* alberetto delle Indie Orientali. La sua composizione non è anche stata studiata.

Si distinguevano anticamente col nome di *Balsami* quei composti resinosi che contengono dell'acido benzoico. Essi sono in numero di cinque cioè il Belzuino, il Liquidambar, i Balsami del Perù e del Tolù, e lo Storace. Siccome non sono che dei semplici miscugli che variano sovente di proporzione, essi non meritano di formare un gruppo distinto. Noi studieremo soltanto le loro resine più conosciute.

**Resine del Belzuino.**=Il prodotto resinoso detto comunemente Belzuino o Benzoino, che scola dallo *Styrax*

*benzoin* contiene dell'acido benzoico, un olio essenziale di odor grato, e tre principj resinosi che si separano nel modo seguente. Si mantiene il belzuino in ebullizione col carbonato di soda. La resina gamma vi si discioglie, mentre le resine alpha e beta non sono attaccate. Il residuo trattato coll'etere cede a questo dissolvente la resina alpha. La resina gamma si ottiene allo stato libero precipitando con un acido la sua soluzione alcalina e lavando il deposito prodotto. Le tre resine sono tutte acide e formano colle basi dei prodotti salini. Vander Vliet ha determinato la composizione di ciascuna di queste resine, analizzandone i loro sali di piombo, ed è giunto ai seguenti resultati.

Resina alpha $=C^{70}H^{40}O^{14}$
Resina beta $=C^{40}H^{20}O^{9}$
Resina gamma $=C^{30}H^{00}O^{5}$

La resina alpha può esser considerata come una combinazione delle resine beta e gamma, e di fatto coll'azione prolungata degli alcali può trasformarsi in queste due ultime resine.

**Resina del balsamo del tolu'.** = Il Balsamo del Tolù scola dal *Mirospermum toluiferum*. (Decandolle) Contiene un essenza, dell'acido benzoico, dell'acido cinnamico, un carburo d'idrogeno $C^{04}H^{10}$ che bolle a 170°C, ed una sostanza oleosa particolare che Fremy distingue col nome di *Cinnameina*. La Resina del Balsamo del Tolù secondo le analisi di Deville ha la composizione

$$C^{10}H^{10}O^{5}.$$

Si ottiene isolata, sciogliendo il Balsamo del Tolù in un lissivio di potassa molto allungato, e precipitando la soluzione con una corrente di gas acido carbonico. La resina ben lavata si fonde a 102°, è rossastra quando è in polvere ed attira l'umidità atmosferica. Rimarchevole è la sua costituzione chimica, in quanto che rappresenta gli elementi dell'etere benzoico più un equiv. d'ossigeno.

La Resina del Balsamo del Tolù sottoposta alla distillazione secca somministra dell'acqua, dell'ossido di carbono, un residuo di carbone e due liquidi oleosi, uno dei quali è identico all'etere benzoico, l'altro è un carburo di idrogeno distinto da Deville col nome di *Benzoene*, che è isomero col retinafta di Pelletier e Walter. Mescolato all'acido solforico fumante il Benzoene si scalda e si solidifica producendo una massa cristallina che allo stato di purità rappresenta l'acido *Solfobenzoenico*. $3HO,C^{14}H^{7}S^{2}O^{5}$.

Trattando il Benzoene coll'acido nitrico concentrato, si ottengono due composti, uno dei quali il *Nitrobenzoene* ($C^{14}H^{7}AzO^{4}$) è liquido, l'altro il *Binitrobenzoene* è solido e cristallino. ($C^{14}H^{6}Az^{2}O^{8}$) Il cloro agisce per sostituzione sul Benzoene producendo varj composti liquidi o cristallizzabili.

**Resina di storace.** = La Resina di Storace, detta anche Stiracina, si estrae dallo Storace liquido distillando questo balsamo con una soluzione di carbonato di soda. L'olio essenziale che accompagna la resina distilla coi vapori acquosi, e nella storta rimane del cinnamato di soda e la resina. Questa si purifica lavandola con acqua, sciogliendola in 18 a 20 parti d'alcool bollente e distillando i due terzi del liquido dopo averlo filtrato. Col raffreddamento la Stiracina si precipita allo stato di polvere cristallina, che si lava a freddo con alcool e quindi si scioglie nell'etere per separarla da una piccola quantità di un composto di stiracina e di soda che resta indisciolto. Si scaccia l'etere col riscaldamento a bagno maria, e si scioglie di nuovo la Stiracina nell'alcool. Essa allora si rappiglia coll'evaporazione spontanea in bei cristalli bianchi piliformi, solubili all'ordinaria temperatura in tre parti di alcool bollente, in ventidue di alcool freddo ed in tre parti di etere. È insolubile nell'acqua, si fonde a 50°, e non agisce sui colori vegetabili.

La Stiracina è composta di

$$C^{34}H^{11}O^{6}.$$

Quando si distilla coll'acido nitrico somministra dell'idruro di benzoile, dell'acido idrocianico e un residuo composto d'acido benzoico, d'acido nitropicrico e d'una sostanza resinosa. Distillata sulla calce fornisce un carburo d'idrogeno che ha la stessa composizione del cinnamene.

Distillando la Stiracina con un lissivio concentrato di potassa caustica, si ottiene un'olio poco volatile, più pesante dell'ac-

qua, che bolle a 220°, solubile in 30 p. di acqua bollente ed in 100 di acqua fredda. È lo *Stiracone* di Simon.

## Gommo-resine.

Quando si fanno delle incisioni sul fusto, sui rami, o sulle radici di alcune piante, come sul papavero, sulle euforbie sulle aloe ec. ec., ne scolano dei sughi latticinosi, che esposti all'azione dell'atmosfera si solidificano e prendono diverse apparenze secondo la pianta da cui derivano.

Questi sughi divenuti solidi costituiscono quelle sostanze che ordinariamente si distinguono col nome di Gommo-resine. Esse sono dei miscugli a proporzioni variabili di resine, di gomma, di essenze e di altri principj particolari. A guisa dei balsami non meritano di costituire un gruppo di corpi distinto, ma noi le abbiamo divise dalle resine propriamente dette per porre un po' d'ordine nella numerosa famiglia delle Resine.

D'altronde le Resine particolari contenute nelle Gommo-resine, o non sono state isolate o sono state incompletamente studiate (1)

Quando si stemprano le gommo-resine nell'acqua, esse vi formano un emulsione. La gomma sola si scioglie, e la resina e la essenza restano in sospensione colle altre sostanze insolubili. L'alcool assoluto le scioglie in parte, ma l'alcool diluto è il loro miglior dissolvente, giacchè scioglie contemporaneamente la gomma e la resina. Le soluzioni alcaline concentrate le disciolgono completamente. Le gommo-resine sono molto impiegate in medicina e le più conosciute sono la seguenti, la *Gomma lacca*, la *Gomma ammoniaco*, il *Galbano*, l'*Assa fetida*, l'*Olibano*, l'*Euforbio*, il *Bdelio*, l'*Aloe*, la *Scamonea*, la *Gomma gutta*, l'*Oppio* ec. ec.

(1) Quando la composizione dei diversi miscugli naturali de' corpi organici sarà ben determinata, e che i loro componenti saranno precisati, essi dovranno esser banditi dalla chimica organica. Difatto questa scienza si propone lo studio de' corpi organici ben definiti e a composizione costante, e non quello de' varj miscugli accidentali che la natura si compiace di produrre.

Così lo studio della composizione delle roccie non ha mai fatto parte della chimica inorganica, mentre quello dei minerali a composizione ben definita v'è compreso.

## Resine Fossili

Trovansi sovente sotterra fra gli strati della lignite, del carbone fossile, o degli schisti bituminosi dei corpi che hanno l'apparenza delle resine. Essi sono molto probabilmente delle resine di piante antidiluviane divenute fossili, e non differiscono dalle resine delle piante viventi che per la loro composizione chimica, la quale è certo il resultato dell'alterazione cui sono andate soggette per le vicende che hanno subito.

Le principali resine fossili sono il *Succino* o *Ambra gialla*, la *Retinite*, la *Midletonite*, e la *Fitelite*.

**Succino o ambra gialla.** Questo corpo era conosciuto fino dagli antichi, e i Latini lo chiamavano *Electrum*. Trovasi specialmente sulle coste della Prussia Orientale, sia nei terreni d'alluvione, sia nel Baltico stesso. Viene estratto da delle particolari miniere praticate lungo la riva del mare, ed anche direttamente dal mare per mezzo di reti. Nell'autunno, le tempeste del Baltico lo gettano sulle coste, dove si riscontra in mezzo ai fuchi di quelle spiagge sabbiose.

Il Succino che trovasi sotterra, è immerso in banchi di legno fossile ricoperti da un terreno argilloso. È ordinariamente accompagnato dalla pirite di ferro e dallo schisto alluminoso.

Secondo alcuni geologi, il succino è un prodotto resinoso, alterato e divenuto in parte bituminoso, di una specie di conifera che non esiste più, e della quale non si trova più che i coni ed i semi.

Il Succino contiene spesso le vestigia di varie specie di ragni, dei quali sembra estinta la razza.

Trovasi il Succino anche nelle vicinanze di Londra e di Parigi; è stato pure riscontrato in diverse località della Svezia, della Polonia, dell'Italia, della Spagna della Siberia e dell'America Settentrionale;

Digitized by Google

ove esiste fra gli strati del carbon fossile, dello schisto argilloso e del bitume.

Il Succino è una sostanza solida dura, di frattura concoide e liscia, spesso di color giallastro, qualche volta incolora e trasparente, tale altra scura ed opara. Il suo peso specifico varia da 1,065 e 1,070. È insipido e inodoro, ma quando si fonde spande un' odore aromatico assai grato. Diviene elettrico collo sfregamento; anzi è la prima sostanza in cui siano stati osservati i fenomeni dell'elettricità, che ne ha preso il nome.

Si liquefà completamente fra 280° e 290°, ma a quest'alta temperatura si altera considerevolmente; ad una temperatura maggiore s'infiamma e brucia con facilità.

L'acqua non lo scioglie; l'alcool ne estrae una resina giallastra ed un po'd'acido succinico.

L' acido nitrico lo trasforma prima in una resina gialla che finisce per disciogliervisi. Gli olj-grassi e gli olj essenziali, nelle circostanze ordinarie, non sciolgono che pochissimo Succino.

Secondo Berzelius, il Succino contiene un olio volatile, dell'acido succinico e due resine solubili nell' alcool e nell' etere; ma la sua parte essenziale consiste in una sostanza bituminosa insolubile in ogni veicolo. I solventi di ogni genere, estraggono dal succino circa 10 a 12 per cento del suo peso di sostanze solubili; il residuo (*Bitume di succino*) fuso all' aria, spande l'odore del grasso bruciato; fuso in vasi chiusi si raffredda in una massa brono-cupa, trasparente come la colofonia, friabilissima, e capace di acquistare collo sfregamento una considerevole carica elettrica.

Dopo essere stato fuso, il Bitume di Succino si scioglie alquanto nell' alcool, nell' etere, nell' essenza di trementina e negli olj grassi.

Quando si scalda del Succino a un fuoco moderato entro una storta, il primo prodotto che passa alla distillazione è dell'acido succinico accompagnato da un'olio volatile.

Dopo che tutto l'acido s'è reso nel recipiente, si vede passare un corpo giallo dell' aspetto della cera. Questo corpo si presenta allo stato puro sotto forma di laminette micacee, insolubili nell'acqua e nell' alcool e poco solubili nell' etere. Si fonde fra 80° e 100°, e lascia un residuo di carbone quando si scalda fortemente.

L'olio volatile che ottiensi nella distillazione del Succino è bruno, ma diviene quasi incoloro colla rettificazione; è di odore penetrante e di sapore acre ed empireumatico fortissimo. (1)

L'acido nitrico altera l'olio di Succino somministrando una resina gialla che ha l'odore del muschio, e che ha il nome di *Muschio artificiale*.

**Retinite** o **Retinasfalto**.=È una resina fossile, che trovasi talvolta nelle ligniti. Essa è talora giallo-grigrastra, tale altra bruna o rossa; ha poco splendore, presenta una spezzatura resinoide, e possiede una densità di 1,07 a 1,35; si fonde facilmente ed è infiammabile; brucia con fiamma chiara e fuliginosa lasciando poche ceneri. Di 100 parti di questa resina, 91 sono disciolte dall' alcool con tinta rosso-bruna. L' etere puro, l' essenza di trementina ed il petroleo non ne sciolgono che delle piccole quantità. Si combina agli agli alcali, e la combinazione è solubilissima nell'acqua, ma insolubile nell'alcool.

Colla distillazione secca la Retinite sviluppa dell'acido carbonico, dell' idrogeno carbonato, dell' acido acetico, un' olio molto denso, ma punta ammoniaca, nè acido succinico.

Iohnston ha estratto dalla Retinite di Bovey, in Inghilterra, un acido particolare, cui ha dato il nome di *Acido Retinico*. Secondo questo chimico la composizione di questo acido dev'essere espressa dalla formola $C^{21}H^{14}O^{3}$. Si ottiene trattando coll' alcool la sopra indicata Retinite ed evaporando il liquido filtrato.

L' Acido Retinico forma dei composti salini coll' ossido di piombo e l' ossido d' Argento.

**La midletonite** trovasi nel carbon fossile di Leeds e di New castle in piccole masse rotonde friabilissime, diafane e di color rosso bruno. Annerisce all'aria; la sua densità è di 1,6. Può essere riscaldato fino a 220° senza che si fonda o si decomponga.

Secondo Iohnston, contiene.

| | |
|---|---|
| Carbono. | 86, 4 |
| Idrogeno. | 8, 0 |
| Ossigeno. | 5, 6. |

(1) Contiene probabilmente molto Creosoto.

La **Fitelite** si trova sui rami di Pino assai ben conservati delle torbiere secche, presso Redultz nei Fichtelbirge. Bromeis v' ha trovato 89,3 di carbono e 10,7 d' idrogeno. Questi numeri si accordano colla formola $C^{20}H^{15}$, e sembrano indicare che la Fitelite deve la sua origine all'essenza di trementina ($C^{20}H^{16}$). La Fitelite si fonde a 46°; distilla senza alterazione, e si concreta in massa cristallina poco solubile nell' alcool e pochissimo nello etere.

## SEZIONE II.

### PRINCIPJ IMMEDIATI ACIDI

Divideremo questi corpi in due ordini distinti, ponendo nell'uno quelli che non contengono azoto, nell'altro quelli che ne contengono.

### ORDINE I.

### Principj immediati acidi non azotati

### GENERE I.

## Acidi della natura degli Olj volatili

Gli acidi Eugenico e Gaulterico sono i soli che presentino le proprietà fisiche delle essenze. Essi formano il passaggio fra le essenze ossigenate e gli acidi propriamente detti.

**Acido eugenico o cariofillico.** $=C^{20}H^{12}O^4=$Acido anidro $=HO,C^{20}H^{12}O^4$ =Acido idrato.

Quest'acido costituisce la parte ossigenata dell' essenza di Garofani. Probabilmente deriva come le essenze delle Ombrellate dal carburo d' idrogeno cimene per la sostituzione di due equivalenti di ossigeno a due d' idrogeno, ma differisce da esse per la fissazione di altri due equivalenti di ossigeno senza sostituzione. Infatti

$$C^{20}H^{16}-H^2+O^2=C^{20}H^{12}O^2$$

Es. delle Ombrellate

$$C^{20}H^{12}O^2+O^2=\text{Acido Eugenico}$$

L' Acido Eugenico forma adunque l'anello di passaggio fra le essenze ossigenate e gli acidi propriamente detti.

Si ottiene mescolando il prodotto bruto della distillazione sull'acqua dei così detti chiodi di garofano con un lissivio concentrato di potassa. Il miscuglio si rappiglia in massa butirrosa e cristallina. Aggiungendovi dell'acqua e scaldando dolcemente se ne separa l'olio idrocarburato, mentre l' Eugenato di potassa si scioglie. Le ultime tracce dell'olio neutro possono essere scacciate dalla soluzione colla distillazione del liquido. Per mezzo di un acido minerale si separa allora dal residuo l'acido Eugenico, e si purifica con ripetute distillazioni.

Secondo Dumas, quando si trattano i chiodi di garofano coll'alcool per estrarne la cariofillina, e quindi si distillano con dell'acqua per ottenerne l'essenza, si ottiene l'Acido Eugenico completamente privo d'olio neutro.

L'Acido Eugenico idrato si presenta sotto la forma di un liquido incoloro oleoso, della densità di 1,079, e dotato dell'odore de'garofani. Arrossa il tornasole, possiede un sapore acre abbruciante, e bolle a 243°. Satura perfettamente gli alcali, e forma dei sali cristallizzabili colla potassa e la barite.

La composizione di questi sali non è anche bene stabilita. Secondo Dumas l'Acido Eugenico si combina alla potassa formando un sale acido, senza perdere l'acqua d'idratazione.

**Acido Gaulterico** $=C^{16}H^8O^6.=$ Acido anidro.

Col nome di Acido Gaulterico, Cahours ha distinto la parte ossigenata della essenza di *Gaultheria procumbens*, che abbiamo già veduto avere la stessa compo-

sizione del salicilato di ossido di metile.

Consiste in un'olio volatile molto pesante, della densità di 1,18, di odore soave, ma forte e persistente. Bolle fra 100° e 111°. È solubile nell'alcool e nell'etere.

L'Acido Gaulterico reagendo a freddo sulla potassa e la soda, vi si combina formando dei sali ben cristallizzati in lamine o scaglie perlacee, solubilissimi nell'acqua. I Gaulterati di barite, di rame e di piombo sono insolubili. Un acido minerale aggiunto a questi composti mette in libertà l'Acido Gaulterico formando dei nuovi sali.

I Gaulterati di potassa e di barite hanno la composizione seguente:

$$KO,C^{16}H^{8}O^{6}$$
$$BaO.C^{16}H^{8}O^{6}$$

I Gaulterati alcalini umidi si decompongono col riscaldamento, trasformandosi in salicilati e sviluppando dello spirito pirolegnoso.

Il Gaulterato di barite si decompone pure al calore, trasformandosi in carbonato di barite ed in un olio neutro identico all'anisole, che ottiensi nelle stesse circostanze dall'acido anisico.

GENERE II.

## Acidi grassi e loro Derivati

Gli Acidi grassi costituiscono, per la somiglianza dei loro caratteri esterni, una famiglia di corpi molto naturale. Quando sono allo stato solido hanno l'aspetto delle sostanze grasse o della cera, ma offrono spesso anche una tessitura cristallina; quando sono liquidi hanno l'apparenza degli olj fissi. Macchiano la carta come i corpi grassi. Fra questi acidi, quelli che sono solidi all'ordinaria temperatura si fondono ordinariamente ad una temperatura inferiore a 100°, mai ad una temperatura superiore a 130°; quelli che sono liquidi all'ordinaria temperatura esigono per solidificarsi un freddo più o meno considerevole. Sono quasi tutti incolori allo stato puro, la loro densità è minore di quella dell'acqua, sono solubilissimi nell'alcool e nell'etere, e si sciolgono facilmente negli olj grassi e nei volatili.

Gli acidi grassi contengono il carbono e l'idrogeno in quantità assai maggiore di quella necessaria a formare coll'ossigeno che v'è combinato dell'acqua e dell'acido carbonico. Perciò, sono infiammabilissimi, e bruciano nell'aria con fiamma fuliginosa.

Esposti all'aria all'ordinaria temperatura non si alterano, o si alterano molto lentamente. Il cloro li decompone; la maggior parte degli acidi non hanno azione a freddo sugli acidi grassi, coll'ajuto del calore sono decomposti dagli acidi solforico e nitrico. Tutti gli acidi grassi arrossano il tornasole e possono decomporre completamente i carbonati coll'ajuto del calore.

La maggior parte degli Acidi grassi non si trovano naturalmente allo stato libero, ma si estraggono invece dai corpi grassi neutri.

I corpi grassi neutri formano una classe di prodotti naturali contenenti uno o più acidi grassi in combinazione coll'ossido di glicerile, o glicerina. Questa sostanza funziona in tali corpi come una vera base metallica, per cui essi debbono essere riguardati come dei veri sali. Però, non si è giunti ancora a riprodurre artificialmente questi composti.

Gli olj grassi, i grassi solidi, ed i burri costituiscono questa classe di prodotti naturali. Nell'economia animale essi hanno la loro sede nel tessuto cellulare; nelle piante sono contenuti ordinariamente nei semi, e talvolta ancora nel sarcocarpo dei frutti, come p. es. nelle olive.

Gli alcali e gli ossidi metallici li decompongono combinandosi ai loro acidi e mettendo in libertà l'ossido di glicerile, che si combina all'acqua e si separa allo stato d'idrato. È su questa proprietà che sono fondati i metodi d'estrazione degli Acidi grassi.

Quando sono gli alcali che si adoprano in tali decomposizioni, i sali alcalini che ne resultano hanno ricevuto il nome di *Saponi*, atteso che già da lungo tempo si distinguevano volgarmente con questo nome le combinazioni di questo genere a base di soda e di potassa, impiegate nell'economia domestica.

L'operazione che fornisce questi com-

Digitized by Google

posti si distingue col titolo di *Saponificazione.*

Tutto ciò che si conosce intorno alla costituzione dei corpi grassi ed alla loro saponificazione è dovuto alle ammirabili ricerche di Chevreul, il quale, mentre non anco la scienza possedeva i semplici ed esatti mezzi d'analisi che oggi ci sono tanto familiari, rivelava questa parte importante della chimica organica, col solo ajuto del suo genio e del suo infaticabile spirito di osservazione.

Tutti gli Acidi grassi formano dei sali che sono dolci al tatto e facili a decomporsi. Separati dalle loro combinazioni colle basi, sono sempre allo stato d'idrato e contengono tanti equivalenti d'acqua, quanti erano gli equivalenti di ossido metallico che v'erano uniti.

Gli Acidi grassi possono essere divisi in due classi ben distinte. Una di esse comprende quelli che sono intieramente insolubili nell'acqua, o che non possono distillare che nel vuoto. Sono gli *Acidi grassi fissi* o *Acidi grassi propriamente detti.* L'altra quelli che possono sciogliersi nell'acqua in quantità più o meno grande, e che possono distillare anche sotto la pressione dell'aria. Sono questi gli *Acidi grassi volatili.*

## *Acidi Grassi Volatili.*

Questi acidi sono tutti odorosi, e comunicano il loro odore alle sostanze grasse di cui fanno parte, specialmente quando queste irrancidiscono, perchè in tal caso una porzione dell'acido grasso è messa in libertà. Gli Acidi grassi volatili producono sulla carta una macchia untuosa, che sparisce a poco a poco all'aria libera. Quando si assaggiano lasciano sulla lingua una macchia bianca. Quasi tutti questi acidi sono liquidi all'ordinaria temperatura, e formano un'assai gran numero di sali solubili nell'acqua.

**Acido butirrico** $= HO.C^8H^5\ ^1/_2\ O^3$

Fra i prodotti della saponificazione del burro si riscontra l'acido Butirrico. Esso è accompagnato dagli acidi Caproico e Caprico. Per ottenerlo allo stato libero si segue il processo seguente.

Si saponifica il burro per mezzo di un lissivio di potassa, e dopo avere allungato il prodotto con acqua bollente vi si aggiunge un'eccesso di soluzione di acido tartrico. In questo modo gli acidi grassi insolubili vengono a galla, mentre gli acidi Butirrico, Caprico e Caproico restano disciolti. Si lavano con acqua calda gli acidi grassi insolubili, si riuniscono le acque della lavatura alla soluzione tartrica, e si sottopone il miscuglio alla distillazione. Il liquido che distilla racchiude gli acidi in questione. Per estrarli, si satura il liquido con idrato di barite e si evapora a cristallizzazione. Si lascia raffreddare di tanto in tanto la soluzione, e si separano dall'acqua madre i cristalli che si depositano. I cristalli che sono i primi a formarsi si compongono di Caprato di barite, quelli che si raccolgono alla fine sono formati di Butirrato di barite. Una parte di Butirrato esige per disciogliersi 2 parti e $^3/_4$ d'acqua; il Caproato invece ne richiede 12 $^1/_2$ ed il Caprato 200. In conseguenza, stemperando il miscuglio di questi sali in 2 parti e $^3/_4$ di acqua all'ordinaria temperatura, non si scioglierà che il Butirrato. Trattando il residuo con 12 p. e $^1/_2$ d'acqua non si scioglierà che il Caproato, ed il Caprato resterà indisciolto e quasi puro. Si fanno cristallizzare le varie soluzioni così ottenute, e si rinnuovano due o tre volte le cristallizzazioni.

Per separare l'acido Butirrico dal Butirrato di barite, si mescolano 100 p. di questo sale con 63,36 di acido solforico concentrato ed altrettante di acqua. Si decanta l'acido Butirrico che si separa, si distilla solo a dolce calore; si mescola con una quantità di cloruro di calcio eguale alla propria, e dopo varj giorni di contatto si sottopone ad una seconda distillazione.

L'Acido Butirrico è un liquido limpido ed incoloro, simile ad un'olio volatile, fornito di un'odore acido di burro rancido e d'un sapore morzicante ed etereo. Posto sulla lingua vi lascia una macchia bianca. È più leggiero dell'acqua, la sua densità essendo eguale a 0,9765 a + 25°. A — 9° non si solidifica. Bolle al di sopra di 100°. Si evapora facilmente all'aria libera, e le macchie che produce sulla carta non sono persistenti. Esposto all'aria ne assorbe l'ossigeno e si resinifica in parte. È infiammabile e brucia con fiamma fuliginosa. Si mescola in tutte le proporzioni coll'acido solforico e l'acido nitrico concentrati,

coll'alcool, l'etere, gli olj volatili e gli olj grassi. Distillato con acido solforico allungato, si decompone in parte.

L'Acido Butirrico non si riscontra solo nel burro del latte di vacca o di capra, ma ben' anco fra i prodotti della fermentazione di varie sostanze di natura diversa.

L'acido che Noellner scoprì nella fermentazione del tartrato di calce, e che descrisse sotto il nome d'acido Pseudo-acetico, è stato riconosciuto da Berzelius come un miscuglio di acido acetico e Acido Butirrico.

Zeise ha riscontrato il Butirrato di ammoniaca nel fumo del tabacco.

Quando si abbandonano per alcuni mesi dei fagiuoli o delle vecce nell'acqua acrata, si stabilisce in essi una fermentazione accompagnata da sviluppo di acido carbonico e idrogeno, e nel tempo stesso l'acqua si carica d'una quantità notabilissima di Acido Butirrico.

Finalmente, Pelouze e Gelis hanno osservato che può prodursi a volontà dell'Acido Butirrico, ponendo lo zucchero a fermentare con della caseina (1). Noi parleremo estesamente di questa interessante maniera di produrre l'Acido Butirrico quando tratteremo delle trasformazioni che lo zucchero subisce sotto l'influenza dei fermenti.

**Butirrati.**=Tutti i Butirrati presentano a un debol grado l'odore dello acido Butirrico. Quelli a base di potassa, di soda e d'ammoniaca sono molto solubili nell'acqua e cristallizzano difficilmente.

Il *Butirrato d'ossido d'etile* o *Etere butirrico*, si ottiene distillando un miscuglio d'Acido Butirrico, d'alcool e di una piccola quantità d'acido solforico. Il prodotto è incoloro, oleoso, d'un odore etereo e penetrante che rammenta assai quello del vecchio formaggio.

I Butirrati di calce e di barite sono quasi interamente insolubili. Il Butirrato di piombo neutro è solubilissimo.

**Acido Caproico.**=$HO,C^{12}H^{11}O^3$. — Si ottiene come il precedente, decomponendo il Caproato di calce con acido solforico allungato.

È un liquido oleoso e limpido fornito dell'odore del sudore e d'un sapore morzicante e dolciastro. Produce una macchia bianca sulla lingua.

La sua densità, è di 0,911 a 16°; non si solidifica a —9°, si evapora all'aria libera e bolle al di sopra di 100°. Si decompone colla distillazione, e si scioglie in 96 p. di acqua. Si può mescolare coll'alcool, coll'etere e cogli olj.

Si scioglie pure, ma in minor quantità negli acidi solforico e nitrico concentrati. È infiammabile e brucia con fiamma fuliginosa.

**Acido Capreico.**=$HO,C^{18}H^{17}O^3$. — Quando quest'acido è liquido somiglia molto per le sue proprietà fisiche allo acido Caproico. Quando si agita alla temperatura di+11°,5C, si rappiglia in una massa di aghi che si liquefanno a 18°C. Ha un'odore poco diverso da quello dell'acido Caproico. Si scioglie in sei parti d'acqua a 20°. È solubile nell'alcool in tutte le proporzioni.

**Butirrina.**=Con questo nome si distingue il miscuglio dei sali, che gli acidi Butirrico, Caproico e Caprico formano coll'ossido di Glicerile.

Si estrae dal burro, in cui è contenuta naturalmente mista alla stearina ed alla oleina, col seguente processo. Si tiene esposto durante lungo tempo il burro ad una temperatura compresa fra 16° e 19°, in modo che la parte meno fusibile di esso si solidifichi a poco a poco, e la parte liquida in cui trovasi la Butirrina possa decantarsi. Allora si pone quest'ultima in un pallone insieme ad un peso eguale al suo di alcool anidro, e si espone per lo spazio di 24 ore alla temperatura di 19° avendo cura di agitare di quando in quando il miscuglio. La Butirrina si scioglie per la maggior parte nell'alcool; onde si decanta il liquido dal residuo indisciolto e si sottopone alla distillazione. Il residuo di tale distillazione consiste in un olio molto ricco di Butirrina. Siccome è leggiermente acida, bisogna trattarla col carbonato di magnesia. Il Butirrato di magnesia essendo solubilissimo nell'acqua, si toglie con una semplice lavatura. Non resta allora che a scaldare la rimanente sostanza grassa nell'alcool, e ad evaporare la soluzione onde avere la Butirrina pura.

La Butirrina è fluidissima a 19° e la

(2) Uno dei principj immediati del Latte.

sua densità è eguale a 0, 908. Non si solidifica che a 0°, il suo odore somiglia quello del burro caldo. È quasi sempre giallastra. L'acqua non la scioglie, l'alcool anidro bollente la scioglie in tutte le proporzioni.

La Butirrina si saponifica facilmente decomponendosi negli acidi butirrico, caproico e caprico, ed in glicerina. Fornisce anche in piccola quantità gli acidi stearico e margarico, essendo sempre accompagnata dalla stearina e dalla margarina.

**Acido ircico** = Quest'acido è stato scoperto da Chevreul nel grasso di becco e non se ne conosce la composizione. Per ottenerlo si procede come per la preparazione degli acidi del burro. È liquido all'ordinaria temperatura e rimane in tale stato anche a 0°. È più leggiero dell'acqua, poco solubile in questo veicolo, e fornito dell'odore acido che è proprio al becco.

**Ircina.**=L'Acido Ircico forma coll'ossido di glicerile un composto salino, distinto col nome d'Ircina, il quale misto all'oleina costituisce la parte liquida del sevo di montone o di becco.

Siccome l'Ircina è molto più solubile nell'alcool dell'oleina, s'intende facilmente come possa ottenersi dal sevo di montone con un processo analogo a quello indicato per l'estrazione della butirrina. Le sue proprietà sono poco studiate, ma ha per carattere essenziale di produrre l'acido Ircico nella sua saponificazione.

**Acido focenico o delfinico.**= $HO,C^{10}H^{7}O^{4}$. — Quest'acido è contenuto nell'olio di vitello marino e nelle bacche del *Viburnum opulus*. È un liquido incoloro, che brucia come un olio volatile. Il suo sapore è nauseabondo ed etereo; la sua densità è di 0,931 a 18° C; il suo punto di ebullizione è al di sopra di 100°; si scioglie in 18 p. d'acqua a 30° C.

**Focenina.** = Il Focenato di glicerina si riscontra unito all'oleina nell'olio di marsolno, ed unito all'oleina ed alla cetina, nell'olio di delfino. Si ottiene sciogliendo l'olio di marsolno nell'alcool bollente: col raffreddamento le varie sostanze grasse che accompagnano la Focenina si depositano, mentre questa rimane disciolta nell'alcool. Si ottiene allo stato libero coll'evaporazione della soluzione alcoolica. La Focenina è fluidissima a 17°, la sua densità è di 0,954. Esala un leggiero odore difficile a definirsi, ma alquanto etereo.

Cento parti di questa sostanza saponificate colla potassa danno 33 parti d'acido Focenico, 15 p. di glicerina e 59 d'acido oleico idrato, lo che dimostra che è un miscuglio di Focenina e di oleina.

**Acido cevadico.** = Non se conosce la composizione. Esiste nell'olio grasso che si estrae dai semi del *Veratrum sabadilla* per mezzo dell'etere. Si separa da quest'olio collo stesso processo che abbiamo indicato per la preparazione degli acidi precedenti, ma per la decomposizione del Cevadato di barite conviene adoperare l'acido fosforico sciropposo e distillare il miscuglio. In questa guisa l'Acido Cevadico si sublima sotto la forma di aghi bianchi risplendenti e fusibili a 20°. Posseggono l'odore dell'acido butirrico e si sciolgono nell'acqua, nell'alcool, e nello etere.

**Acido veratrico**=$HO,C^{18}H^{9}O^{7}$.— Si ottiene lavando con alcool ed acido solforico i semi della sabadiglia, e neutralizzando l'estratto alcoolico per mezzo di calce idrata. La veratrina si precipita insieme ad altri prodotti, ma l'Acido Veratrico resta nella soluzione combinato alla calce. Si aggiunge dell'acido cloridrico a questa soluzione, e l'Acido Veratrico si precipita.

L'Acido Veratrico cristallizza in prismi quadrangolari incolori, aventi un sapore leggiermente acido. È poco solubile nell'acqua fredda, assai più nella calda. Si scioglie facilmente nell'alcool a caldo e cristallizza col raffreddamento, è insolubile nell'etere.

I cristalli d'acido Veratrico perdono dell'acqua a 100° e divengono di un bianco opaco. Gli acidi solforico e nitrico non vi esercitano alcuna azione distruttiva. I Veratrati alcalini sono cristallizzabili e solubilissimi nell'acqua e nell'alcool. L'etere veratrico consiste in una massa cristallina, friabilissima più pesante dell'acqua, fusibile a 41° C ed in parte volatile.

**Acido crotonico.** — Quest'acido

è contenuto nell'olio grasso dei semi del *Croton tiglium*, e si ottiene collo stesso trattamento adoprato per l'estrazione dell'acido cevadico dall'olio di sabadiglia.

È solido, volatilissimo, di odore estremamente forte e nauseabondo, irrita fortemente il naso e gli occhi, arrossa il tornasole ed il suo sapore è acre. Preso internamente cagiona una viva infiammazione ed agisce come veleno.

## *Acidi grassi fissi.*

Questi acidi grassi sono sprovvisti di odore. Le macchie che producono sono permanenti. Non vi sono che i loro sali a base di potassa, di soda e d'ammoniaca che l'acqua possa sciogliere. L'acqua fredda decompone i loro sali neutri a base alcalina; ma alcalinizzando leggiermente l'acqua s'impedisce quest'effetto. L'alcool scioglie questi sali neutri senza alterarli. L'etere solforico per mezzo dell'ebullizione può togliere loro una parte del loro acido.

**Acido margarico.** = $HO,C^{34}H^{33}O^{3}$.=$2HO,C^{68}H^{66}O^{6}$. — Quest'acido si riscontra formato nel grasso umano, in tutti i grassi animali, e negli olj fissi vegetabili. Si produce anche nella distillazione secca del sevo e dell'acido stearico.

Per ottenerlo, si precipita con acetato di piombo una soluzione di sapone d'olio d'oliva o di grasso umano, quindi si fa alquanto bollire nell'etere il precipitato ottenuto e si decompone il residuo consistente in margarato di piombo, riscaldandolo con un acido minerale allungato. L'ufficio dell'etere in questa operazione consiste, nello sciogliere i sali a base di ossido di piombo degli acidi che accompagnano l'Acido Margarico nel grasso umano e nell'olio d'oliva.

L'Acido Margarico fuso cristallizza col raffreddamento in aghi bianchi splendenti grassi al tatto, polverizzabili, insolubili nell'acqua, e solubili a caldo in tutte le proporzioni nell'alcool. La soluzione alcoolica li deposita col raffreddamento in lamine perlacee. Il punto di fusione di quest'acido è a 60°.

**Margarati.** = L'Acido Margarico essendo un'acido bibasico forma due serie di sali; negli uni i due equivalenti d'acqua d'idrato sono rimpiazzati dai loro equivalenti d'ossido metallico, negli altri un solo equivalente d'acqua è rimpiazzato dall'ossido metallico. I primi sono i Margarati neutri ($2MO.C^{68}H^{66}O^{6}$), i secondi sono i Margarati acidi

$$MO,HO,C^{68}H^{66}O^{6}.$$

**Margarina.** = Il Margarato d'ossido di glicerile, o Margarina, si ottiene sciogliendo il grasso umano nell'alcool bollente: in tal modo si depositano col raffreddamento dei cristalli di questa sostanza di color bianco opaco, i quali purificati con nuove cristallizzazioni prendono l'aspetto di aghi, e divengono fusibilissimi.

La Margarina è solubile nell'etere, colla distillazione secca si decompone. Come prodotto della sua saponificazione Chevreul ha ottenuto un miscuglio d'acido oleico e d'acido margarico, fusibile a 57°. Ciò dimostra che non è un puro Margarato d'ossido di glicerile.

*Margarato d'ossido d'etile*=$2AeO,\overline{Mr}$

L'Etere Margarico si ottiene saturando con del gas acido cloridrico una soluzione alcoolica d'acido margarico, e liberando il prodotto dall'eccesso dell'acido cloridrico lavandolo con acqua.

Questo etere si fonde a 22°, e si decompone cogli alcali e colla distillazione.

*Margarato acido di potassa*=$HO,KO,\overline{Mr}$

*Margarato neutro di potassa*=$2KO,\overline{Mr}$.

L'Acido Margarico forma coll'ossido di piombo un sale acido, un sale neutro ed un sale basico.

**Margaramide.** =$C^{34}H^{33}O^{2},AzH^{2}$.— L'azione che l'ammoniaca esercita sugli olj e sui grassi solidi differisce da quella degli altri alcali. Oltre i Saponi ammoniacali, essa forma in maggiore abbondanza un composto particolare, che contiene costantemente gli elementi di un mezzo equivalente d'acido Margarico in cui un equivalente d'ossigeno è stato rimpiazzato da un equiv. di amide. È questo il Margaramide.

$C^{54}H^{55}O^{5}—O+AzH^{3}=C^{54}H^{55}O^{5},AzH^{3}$.
$^{1}/_{2}$ eq. d'Acido Margarico. Margaramide

Per ottenere il Margaramide, si fa passare una corrente di gas ammoniaco attraverso un'olio qualunque, ovvero si abbandona quest'ultimo in contatto dell'alcool ammoniacale o dell'ammoniaca liquida. L'olio si saponifica in gran parte. Si stempera nell'acqua bollente il sapone ammoniacale così ottenuto, quindi si lascia raffreddare il liquido. Col raffreddamento la maggior parte del sapone si solidifica, e nel liquido resta disciolta della glicerina, della sostanza colorante ed un sale acido ammoniacale. La parte solidificata sciolta nell'alcool bollente lascia depositare il Margaramide.

Il Margaramide purificato per mezzo di ripetute cristallizzazioni nell'alcool è bianco, cristallino, perfettamente neutro, insolubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool e nell'etere. Si fonde a 60° e brucia con fiamma fuliginosa. Le soluzioni alcaline e bollenti lo decompongono, sviluppando ammoniaca e producendo del sapone. Questa reazione può essere espressa dalla equazione seguente.

$C^{54}H^{55}AzO^{2}+KO,HO=AzH^{3}+KO,C^{54}H^{55}O^{5}$
Margaramide Margarato di Potassa

**Acido Stearico.**=$2HO,C^{68}H^{66}O^{5}$ — Quest'acido esiste combinato all'ossido di glicerile nei grassi animali e vegetabili, e si riscontra pure nella bile di varj animali. Si prepara scaldando il sapone di sevo a base di potassa nell'acido cloridrico allungato. Si scioglie nell'alcool bollente il prodotto che viene a galleggiare, e con varie cristallizzazioni successive nell'alcool bollente si purifica dagli acidi oleico e margarico che lo accompagnano.

L'Acido Stearico del commercio, che serve alla fabbricazione delle candele steariche, si ottiene saponificando il sevo colla calce, e decomponendo quindi il sapone formatosi per mezzo dell'acido solforico allungato e bollente. Si ottiene in tal modo un miscuglio degli acidi Stearico, margarico ed oleico. Si libera quasi intieramente da quest'ultimo, spremendolo fra delle piacche di ferro scaldate. Il residuo costituisce l'acido Stearico del commercio, il quale è evidentemente un miscuglio di acido Stearico e margarico, ma il primo acido è assai predominante. Da questo miscuglio può ottenersi l'acido Stearico puro, facendolo ripetutamente cristallizzare nell'alcool, finchè il prodotto abbia acquistato un punto di fusione compreso fra 70° e 75°.

L'Acido Stearico somiglia moltissimo pel suo aspetto esterno allo acido margarico, ma ne differisce pel suo punto di fusione e per la sua minore solubilità nell'alcool.

L'Acido Stearico fuso ha una densità di 0,854.

Allo stato solido la sua densità è di 1,01 essendo 1,00 quella dell'acqua a+15°. È solubile nel suo peso di etere, è insipido e inodoro, fuso o sciolto nell'alcool arrossa il tornasole, scaldato all'aria brucia come della cera. Colla distillazione secca si trasforma in acido margarico. Lo acido nitrico lo decompone a caldo, trasformandolo prima in acido margarico e quindi negli acidi suberico e succinico. È evidente che l'acido Margarico proviene dalla ossidazione dell'acido Stearico. Essi contengono probabilmente un radicale comune $C^{54}H^{55}$, di cui rappresentano due gradi diversi d'ossidazione. Esprimendo questo radicale col simbolo Mr. i due acidi possono essere espressi dalle formole $Mr^{2}O^{6}$ e $Mr^{2}O^{5}$. Perciò fra di essi esiste lo stesso rapporto che fra $SO^{3}$ e $S^{2}O^{5}$.

**Stearati.**=L'Acido Stearico è bibasico e forma come il precedente dei sali neutri e de' sali acidi.

**Stearato d'ossido di glicerile o Stearina** =$2GlyO,\bar{S}t+2aq$. — Questo composto forma la parte essenziale delle varie specie di Sevo.

Si ottiene facendo fondere a bagno maria del sevo di montone purificato, aggiungendovi 8 a 10 volte il suo volume d'etere e lasciando raffreddare. Il liquido si rappiglia allora in una poltiglia cristallina, che si lava con etere dopo averla spremuta.

Allo stato secco la Stearina è in lamine bianche perlacee senza odore nè sapore, e dolce al tatto. Si fonde fra 60° e 61°, e si concreta col raffreddamento in una mas-

Digitized by Google

sa non cristallina. È insolubile nell'acqua, si scioglie in 6, o 7 parti d'alcool bollente, ed è molto solubile nell'etere. Scaldata cogli alcali caustici la Stearina si decompone in Stearato alcalino e in idrato d'ossido di glicerile.

*Stearato d'ossido d'Etile*=2AeO,$\overline{S}$t.

Si ottiene saturando con del gas acido idroclorico una soluzione d'acido Stearico nell'alcool. È solido, inodoro, insipido e presenta l'aspetto della cera bianca; si fonde a 31°, e distilla a 165° decomponendosi intieramente. Cristallizza nell'alcool sotto la forma di aghi bianchi setacei. L'acqua bollente non lo decompone. (Redtembacher) Si può anche ottenere facendo bollire per circa mezz'ora un miscuglio d'acido Stearico, d'alcool e d'acido solforico concentrato. (Lassaigne)

*Stearato neutro di Potassa* = 2KO,$\overline{S}$t.

Per ottenere questo sale, si pone l'acido Stearico in digestione col suo peso di potassa caustica disciolta in 20 parti d'acqua; col raffreddamento il sale si deposita in grani cristallini. Si raccolgono, si spremono e si fanno cristallizzare nell'alcool. Allora si ottengono in pagliette lucenti, grasse al tatto, di sapore alcalino.

Quando si mescola questo sale con dieci parti di acqua fredda, esso si rappiglia in una massa viscosa, e si decompone in potassa libera ed in Bistearato. (HO,KO,St)

Stearato d'ossido d'ammonio $2AzH^4O,\overline{S}t$

Stearati di piombo $\left\{\begin{array}{l}2PbO,\overline{S}t\\4Pb,O\overline{S}t\\HO,PbO,\overline{S}t\end{array}\right.$

## *Derivati degli acidi Stearico e Margarico*

**Margarone.** = Questo corpo è il prodotto della distillazione secca degli acidi margarico e stearico soli, o mescolati alla calce. Si può anche ottenere col grasso di montone o di bove.

È una sostanza bianca, perlacea, friabilissima e diviene elettrica collo sfregamento. È fusibile ed interamente volatile all'aria libera. Scaldata in una storta si decompone. È solubile nell'alcool e nell'etere. Gli alcali e gli acidi l'alterano pochissimo.

La sua composizione è espressa dalla formola $H^{66}H^{66}O^2$. Perciò l'acido margarico la produce perdendo due equiv. d'acido carbonico. Infatti

$C^{66}H^{66}O^2$ =Margarone
$C^2$ $O^4$ =2eq. d'Acido Carbonico

$C^{68}H^{66}O^6$ =Acido Margarico

L'acido stearico produce il Margarone decompenendosi in varj altri prodotti, cioè in acido margarico, acqua, acido carbonico e idrogeno carbonato.

**Acido Suberico.** =(HO,$C^8H^6O^6$) — Quando si scalda dell'acido stearico col suo volume d'acido nitrico a 31° B, si producono dei composti che differiscono a seconda della durata dell'azione. Se si fa bollire il miscuglio per pochi minuti, il prodotto consiste in acido margarico, e la sua formazione è accompagnata da uno sviluppo abbondante di deutossido d'azoto e d'acido iponitrico; se invece si prolunga l'ebullizione fino a ridurre a metà la soluzione nitrica dell'acido stearico e si abbandona il liquido al riposo, al termine di 14 ore si rappiglia in una massa semisolida, che gettata sopra un filtro e lavata con acqua fredda fornisce dell'acido Suberico, che si purifica spremendolo e facendolo ripetutamente cristallizzare.

L'acido margarico può servire invece dello stearico alla preparazione dell'acido suberico, in quanto che lo stearico non si converte in suberico, che dopo essersi trasformato in margarico.

La scoperta di queste trasformazioni è stata fatta da Laurent, quando già da assai tempo si conosceva l'acido Suberico, che Brugnatelli ottenne il primo per mezzo dell'azione dell'acido nitrico sul sughero.

Preparato col processo di Brugnatelli, l'Acido Suberico è giallastro, ma si può purificare per mezzo del carbone, ovvero sottoponendolo alla distillazione.

Una soluzione acquosa d'acido suberico saturata a caldo, lo abbandona col raffreddamento in forma di una poltiglia composta di minutissimi cristalli bianchi splen-

denti. La soluzione dello stesso acido nell'acido nitrico allungato lo deposita in cristalli più grandi e regolari.

L'Acido Suberico umido è fusibile fra 50° e 54°, ma quando è secco il suo punto di fusione è fra 118° e 120°. Ad una temperatura più alta distilla inalterato sotto forma di gocce che si concretano in aghi allungati. È poco solubile nell'acqua fredda, si scioglie in 1,87 d'acqua bollente ed in 0,87 d'alcool. È pure solubile nell'etere.

**Suberati.** — I Suberati neutri contengono un solo equiv. di base.

Suberato d'ossido d'etile = $AeO,\bar{S}u$
Suberato d'ammoniaca = $AzH^4O,\bar{S}u$
Suberato d'ossido d'argento. = $AgO,\bar{S}u$.
Suberato di piombo . . = $3PbO,\bar{S}u$.

Il Suberato di calce sottoposto alla distillazione secca con un'eccesso di calce fornisce, fra gli altri prodotti, un corpo oleoso che distilla a 186°, dotatodi un odor forte e aromatico. La sua composizione è espressa dalla formola $C^6H^7O$. Esposto all'aria, o trattato coll'acido nitrico si trasforma in acido suberico. Infatti contiene tre equivalenti d'ossigeno di meno dell'acido suberico cristallizzato.

**Acido Succinico.** =
Acido anidro . = $C^4H^2O^3$.
Acido sublimato = $HO,2C^4H^2O^3$.
Acido cristallizzato = $HO,C^4H^2O^3$.

L'acqua madre della preparazione dell'acido suberico per mezzo di un miscuglio d'acido stearico o margarico e d'acido nitrico, contiene dell'Acido Succinico imbrattato d'acido suberico. Per ottenerlo allo stato libero, si riuniscono le acque madri dell'acido suberico alle acque di lavatura, e si evaporano fino a cristallizzazione; si dissecca il prodotto e si tratta a freddo coll'etere. Questo liquido scioglie facilmente l'acido suberico, mentre lascia in gran parte l'acido Succinico, che ottiensi perfettamente puro colla sublimazione.

L'Acido Succinico è contenuto naturalmente nel succino o ambra gialla, in cui se ne conosce la presenza fino dal sedicesimo secolo. Si ottiene dal succino, distillando questa sostanza in una storta di vetro riempita a metà. Il primo prodotto è un'acqua carica d'acido acetico, poi si sublima dell'acido Succinico colorito da un olio particolare, e si condensa in parte in aghi nel collo della storta. Quando la sostanza della storta si sgonfia ad un tratto, l'operazione deve cessare, perchè al di là di questo punto non si sviluppano che dei prodotti impuri.

Per purificare l'acido Succinico, dall'olio giallastro di cui è impregnato, si scioglie nel doppio del suo peso d'acido nitrico, e si evapora la soluzione in una storta fino a secchezza: in tal modo tutto l'olio è decomposto, l'acido Succinico resta intatto, e non rimane che a lavarlo con acqua fredda, a sciogliere nell'acqua bollente, e farlo cristallizzare per raffreddamento.

L'Acido Succinico cristallizza in tavole ovvero in prismi rettangolari. È incoloro inodoro, della densità di 1,80, di sapore acre, e perfettamente volatile.

Quando si sublima a un dolce calore contiene due equiv. di acido anidro per un equivalente d'acqua. Si ottiene anidro distillandolo ripetutamente, finchè non si condensa in forma di gocciolette nel recipiente della storta.

L'Acido Succinico idrato è solubile in due p. d'acqua bollente ed in cinque di acqua fredda, è pure solubile nell'alcool e nell'etere. Si fonde a 180°, e si sublima a 235° perdendo la metà dell'acqua d'idratazione.

**Succinati.** La costituzione di questa classe di sali è sempre incerta. Secondo Fehling l'Acido Succinico è tribasico ed ha per formola $3HO,C^8H^2O^6$, la formola del sale di piombo disseccato a 220° essendo $3PbO,C^8H^2O^6$.

Nel sale d'argento e negli altri Succinati non trovansi che due equivalenti d'ossido metallico. Il terzo equivalente di base è dell'acqua.

Il Succinato d'Ammoniaca merita di esser menzionato, perchè è impiegato nell'analisi a separare l'ossido di ferro, dall'ossido di manganese e da varj altri ossidi metallici, ma è perciò necessario che i liquidi sieno perfettamente neutri, senza di che il Succinato di ferro si scioglie.

## *Amidi dell' acido Succinico.*

**Succinamide.** $=C^4H^2O^2,AzH^3$. — Quando si mescola dell'etere succinico, in un vaso che chiuda ermeticamente, con due volte il suo volume di ammoniaca acquosa e concentrata, e che si abbandona per qualche tempo il miscuglio a se stesso, si producono moltissimi cristalli tenui e bianchissimi, consistenti in Succinamide.

Questi cristalli sono insolubili nell' acqua fredda, si sciolgono meglio nella bollente; scaldati, entrano bentosto in fusione e sviluppano dell'ammoniaca.

**Bisuccinamide.** $=AzH^3,C^8H^4O^4$.— Si ottiene scaldando l'acido succinico anidro nel gas ammoniaco. A misura che si riscalda, l'acido si fonde e sviluppa dell'acqua. Il prodotto finale costituisce dei romboedri perfettamente bianchi e sublimabili, i quali, disciolti nell' acqua e abbandonata la soluzione all'aria, cristallizzano nuovamente in romboedri dopo avere assorbito due equiv. d'acqua.

Nella formazione della Bisuccinamide, un'equivalente d'acido succinico anidro ha perduto un equiv. d'acqua, e l'altro un equiv. d'ossigeno, che s'è unito ad un equiv. d'idrogeno del gas ammoniaco.

**Acido Oleico.** $=C^{44}H^{39}O^4$. — Quest'acido costituisce la parte essenziale degli olj grassi non essiccativi. Si riscontra in minor quantità nel sevo, nei grassi solidi, nella bile umana, e nel vecchio formaggio. Gli olj grassi seccativi, ossia quelli che si resinificano all'aria, contengono un acido, che secondo Pelouze è diverso dall'oleico.

L'olio grasso delle mandorle è molto vantaggioso per la preparazione dell'acido Oleico.

Tale preparazione si eseguisce nel modo seguente. Si mescola l'acido che ottiensi dal sapone dell'olio di mandorle col suo peso di ossido di piombo polverizzato, e si fa digerire il miscuglio per varie ore a bagno maria, poi vi si aggiunge due volte il suo volume di etere.

La soluzione eterea si decompone per mezzo di acido cloridrico allungato, che pone in libertà l'acido Oleico. Questo viene allora a galleggiare insieme all'etere sotto la forma d'uno strato oleoso e limpido, che si raccoglie. Si scaccia l'etere coll'evaporazione, e si saponifica l'acido Oleico con un'alcali; si purifica il sapone sciogliendolo nell'acqua e precipitandolo ripetutamente per mezzo del sal marino, finchè non è divenuto perfettamente bianco.

Allora si scioglie nell' acqua e si decompone per mezzo dell' acido tartrico. L'acido Oleico posto così in libertà deve essere lavato con acqua bollente e disseccato a bagno maria.

Lo stesso processo deve impiegarsi quando si tratta di purificare l' acido Oleico bruto, residuo della fabbricazione delle candele steariche, ovvero l' acido Oleico che resta sciolto nell'alcool quando si fa cristallizzare in questo veicolo l' acido bruto ottenuto colla saponificazione dell'olio di oliva o del grasso umano.

L'Acido Oleico è un olio incoloro o leggiermente giallastro, che arrossa fortemente il tornasole; possiede un sapore acre, non ha che un debolissimo odore, è più leggiero dell'acqua, e al di sotto di 0° si rappiglia in una massa composta di aghi. È insolubile nell'acqua; si mescola in ogni proporzione all'alcool anidro.

L' acido solforico lo colorisce specialmente col riscaldamento.

L' acido nitrico lo trasforma in acido suberico, ed in varj altri prodotti fra i quali però non si riscontra l'acido ossalico.

**Oleati.** — L'Acido Oleico è bibasico, decompone i carbonati alcalini ed in parte varj altri sali, colle basi dei quali forma delle combinazioni insolubili.

L'Oleato di glicerina o

**Oleina** forma la parte essenziale degli olj grassi. Non se ne conosce esattamente la composizione.

Si ottiene in varj modi. Quando si espongono gli olj grassi ad un freddo molto intenso, la stearina e la margarina che vi sono contenute si depositano allo stato solido, ed allora l' Oleina può esserne separata coll' espressione, ma non è pura. Per estrarla dai grassi solidi o dal sevo, si sciolgono questi prodotti nell' alcool bollente, il quale col raffreddamento abbandona la maggior parte dei materiali cristallizzabili, e ritiene l'Oleina, che si ot-

tiene allo stato libero colla distillazione dell'alcool.

Siccome non si è mai riuscili ad ottenere dell'Oleina perfettamente pura, i chimici non sono d'accordo sulle sue proprietà. Però è sempre liquida, inodora ed insipida, e il prodotto principale della sua saponificazione è l'acido oleico.

Oleato neutro di Potassa=$2KO,\overline{O}l$
Oleato acido di Potassa=$KO,HO,\overline{O}l$
Oleato di Piombo =$2PbO,\overline{O}l$

## *Derivati dell' Acido Oleico.*

**Acido sebacico**=$HO,C^{20}H^{8}O^{3}$.—È il prodotto dell'azione del calore sull'acido Oleico. Si ottiene trattando con acqua bollente i prodotti solidi e liquidi della distillazione secca dell'acido Oleico, o dei grassi che lo contengono. La soluzione abbandona col raffreddamento dei cristalli, che si raccolgono su di un filtro, si lavano con acqua fredda e si fanno ripetutamente cristallizzare nell'acqua bollente affinchè divengano incolori e privi di odore empireumatico.

L'Acido Sebacico così ottenuto è in laminette o in aghi bianchi leggerissimi, di splendore perlaceo, molto simili all'acido benzoico. Ha un sapore leggermente acido, ed arrossa il tornasole; a 100° non perde minimamente di peso, a 127° si fonde in un olio incoloro che si rappiglia col raffreddamento in una massa cristallina. Ad una temperatura più alta si sublima inalterato. È poco solubile nell'acqua fredda, solubilissimo nell'alcool e nell'etere.

La sua produzione nella distillazione di un corpo grasso può servire a riconoscervi la presenza dell'acido oleico, o almeno di un'acido liquido simile, giacchè gli acidi grassi che sono solidi all'ordinaria temperatura non ne forniscono alcuna traccia quando si pongono nelle stesse circostanze.

**Acido elaidico**.=$C^{72}H^{66}O^{5}$.—È il prodotto dell'azione dell'acido iponitrico sull'acido oleico. Si ottiene, facendo passare durante quattro o cinque minuti una corrente di acido iponitrico, proveniente dalla decomposizione dell'acido nitrico sull'amido, sull'acido oleico puro contenuto in un vaso circondato d'acqua fredda. L'acido oleico dopo un certo tempo si rappiglia in una massa composta di piccole lamine perlacee, che si separano dall'acqua madre gettandole su di un filtro. Si lavano con acqua bollente, si spremono fra della carta sugante, e si fanno ripetutamente cristallizzare nell'alcool.

In tal modo l'acido Elaidico è puro, e si compone di laminette dotate di splendore argentino, molto simili all'acido benzoico sublimato. Si fondono a 44° o a 45°, sono insolubili nell'etere e solubilissime nell'alcool, specialmente quando questo liquido è caldo: la soluzione alcoolica arrossa fortemente il tornasole. L'acido Elaidico, distilla inalterato; decompone i carbonati alcalini e forma dei sali che si sciolgono in 6, o, 8 parti di acqua, producendo un'emulsione trasparente e molto densa. Questi Sali possono cristallizzare nell'alcool.

L'**Elaidato di glicerina**, o **Elaidina** si ottiene quando si mescola un'olio grasso non essiccativo con del protonitrato di mercurio preparato a freddo, ovvero con acido iponitrico. In tal caso l'olio divien consistente e indurisce a poco a poco. Questo cambiamento è dovuto all'azione dell'acido iponitrico sull'acido oleico dell'olio, per la quale esso convertesi in acido Elaidico che resta combinato all'ossido di glicerile, costituendo l'Elaidina.

Anche l'acido nitrico fumante è capace di produrre tale trasformazione, a motivo dell'acido iponitrico che sempre contiene.

L'Elaidina si ottiene allo stato puro comprimendo fra della carta sugante la massa bianca formatasi nell'olio grasso, trattandola con alcool bollente, sciogliendo il residuo nell'etere, e facendolo cristallizzare raffreddando la soluzione a 0°.

L'Elaidina preparata coll'olio di oliva è di un bianco splendente, si fonde a 31° o a 36°, si scioglie nell'etere e in 100 p. d'alcool concentrato e bollente.

### Prodotti dell'azione dell'acido nitrico sull'acido Oleico

Quando si fa reagire sull'acido Oleico, dell'acido nitrico concentrato, l'azione è

così viva e lo sviluppo del gas così abbondante, che una gran parte del liquido trabocca. Perciò, volendo osservare i prodotti di tal reazione conviene diminuire l'attività dell'acido allungandolo colla metà del suo peso di acqua.

Abbandonando a se stesso l'acido Oleico modificato da un principio di azione dello acido nitrico, si trova trasformato dopo un giorno in una massa semisolida e cristallina, consistente in gran parte in acido margarico.

Per l'azione prolungata dell'acido nitrico, l'acido Oleico diviene sempre più fluido, e sparisce infine completamente. La soluzione nitrica dell'acido Oleico contiene gli acidi *Suberico*, *Pimelico*, *Adipico* e *Lipico*. Su questa soluzione galleggia un liquido oleoso formato da un acido al quale Laurent ha dato il nome di *Azoleico*.

Evaporando a metà la soluzione nitrica degli acidi summentovati e abbandonandola a se stessa, non tarda a depositare l'acido suberico.

**L'acido pimelico**.= $(HO,C^7H^5O^3)$ ottiensi dalle acque madri dell'acido suberico per mezzo di successive evaporazioni e cristallizzazioni. Le prime cristallizzazioni somministrano un poco d'acido suberico, ma nelle ultime si ottiene l'acido Pimelico, che si distingue facilmente dal suberico per essere costituito da dei grani duri e cristallini, mentre questo è in laminette o in aghi di aspetto grasso. Per ottenere l'acido Pimelico puro bisogna abbandonare a se stessa per varj giorni la soluzione: se si concentrasse coll' evaporazione si otterrebbe un miscuglio degli acidi Pimelico e Adipico.

Le acque madri in cui l'acido Pimelico s'è depositato, concentrate colla evaporazione forniscono dei cristalli, che si compongono di un miscuglio di acido adipico e di acido lipico.

Questi cristalli sono bruni, e ciò permette di distinguerli da quelli dell'acido Pimelico. Per separare questi due acidi, si scioglie il miscuglio nell'etere e si abbandona la soluzione filtrata. I cristalli che si depositano i primi dopo l'evaporazione della prima metà dell'etere, consistono in

**Acido adipico**. $(HO,C^6H^4O^3)$. La soluzione rimanente, abbandonata a se stessa, produce un nuovo deposito cristallino consistente in

**Acido lipico**. = $(HO,C^7H^5O^4)$ - L'acido Adipico cristallizza in grani arrotondati, mentre l'acido Lipico forma ordinariamente delle bellissime lamine allungate.

### Prodotti dell'azione dell'acido solforico concentrato sull'acido Oleico

L'acido solforico agendo sull'acido oleico dà luogo alla formazione di due nuovi acidi studiati da Fremy, cioè l'acido Metoleico e l'acido Idroleico.

**L'acido metoleico** è un liquido giallastro insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool, solubile in ogni proporzione nell'etere. La sua composizione non è anche stabilita in un modo sicuro. Il calore lo decompone in acido carbonico e in carburo d'idrogeno.

**L'acido idroleico** è un liquido simile al precedente, ma se ne distingue per la sua solubilità nell'alcool.

Questi due acidi somministrano colla distillazione secca due carburi d'idrogeno che differiscono fra loro pel punto d'ebullizione e per la densità dei loro vapori. Il primo

**L'oleene**. $C^{12}H^{12}$ = 4 vol. (Fremy) è un liquido incoloro fluidissimo, più leggiero dell'acqua, di odore agliaceo. Bolle a 55°; la densità de'suoi vapori è eguale 2,875. L'altro

**L'elaene**. $C^{12}H^{12}$ = 4 vol. (Fremy) è un liquido più leggiero dell'acqua, di un'odore molto vivo, che bolle a 110°. La densità de'suoi vapori è =4,488

**Acido coccinico o cocostearico**=$HO,C^{27}H^{26}O^3$—È l'acido cristallizzabile contenuto nel burro di Cocco. Per ottenerlo, si saponifica il Burro di Cocco con un alcali, come nella preparazione degli altri acidi grassi; si decompone il sapone con un acido minerale e si spre-

mono convenientemente fra della carta sugante gli acidi grassi concreti posti in libertà, finchè la carta non s' imbeve più di sostanza liquida. Si saponifica nuovamente colla soda la sostanza espressa; si scioglie il sapone nell'acqua, e dopo averlo separato per mezzo del sal marino si decompone coll'acido tartrico. Si purifica con ripetute cristallizzazioni nell'alcool.

L'acido Coccinico è inodoro, di un bianco splendente, fusibile a 35°.

**Acido miristico**=HO $C^{28}H^{27}O^{3}$— Quest' acido esiste in combinazione coll'ossido di glicerile nella parte solida del burro di noce moscata.

Sciogliendo questa sostanza grassa in quattro parti d'alcool bollente, ottengonsi col raffreddamento del liquido degli aghi setacei di Miristato di glicerina o

**Miristina**. Questo sale trattato colla potassa caustica, fornisce del Miristato di potassa da cui si può estrarre l'acido Miristico coll'intermezzo degli acidi minerali.

L' Acido Miristico separato in questa guisa, ottiensi allo stato puro per mezzo di alcune cristallizzazioni nell'alcool o nello etere.

Quest'acido cristallizza nell'alcool in pagliette bianche di splendore setaceo. Si fonde fra 48° e 49°. È solubilissimo nell'alcool e nell'etere. Si decompone colla distillazione secca.

**Acido Palmitico**. =HO,$C^{32}H^{31}O^{3}$. — Quest' acido è stato scoperto da Fremy nell' olio di palma. La sua composizione è identica a quella dell'acido etalico. Si ottiene saponificando con un alcali caustico l'olio di palma del commercio, e decomponendo il sapone prodotto per mezzo dell' acido tartrico o dell' acido cloridrico. In tal modo si separa un miscuglio d'acido Palmitico e d'acido oleico, che sciolto nell' alcool bollente somministra col raffreddamento del liquido dei cristalli d'acido Palmitico. Si raccolgono questi cristalli, si spremono fra della carta sugante e si fanno ripetutamente cristallizzare nell'alcool, finchè il punto di loro fusione sia divenuto costante.

L'Acido Palmitico cristallizza in pagliette splendenti similissime a quelle dell'acido margarico, le quali hanno anche lo stesso punto di fusione di quest'acido, cioè a 60°.

La **Palmitina** o Palmitato d' ossido di glicerile si ottiene spremendo per tela l' olio di palma, onde separarne le parti fluide, e trattando il residuo sei o sette volte con alcool bollente. La Palmitina resta allora allo stato insolubile.

Si scioglie inseguito nell'etere caldo e si filtra la soluzione in modo da separarne le impurità. Col raffreddamento dell' etere si depositano dei cristalli di Palmitina, che si spremono fra della carta sugante e si purificano con nuove cristallizzazioni.

La Palmitina allo stato puro è bianca e cristallina, pochissimo solubile nell'alcool bollente, ma invece solubile in tutte le proporzioni nell'etere bollente. È fusibile a 48°; colla saponificazione fornisce l'acido Palmitico.

**Acido Laurostearico**. = HO,$C^{24}H^{23}O^{3}$. — È l' acido grasso dell'olio che si estrae per mezzo dell'alcool dalle bacche del lauro. (Laurus Nobilis)

L' alcool che ha bollito sulle bacche dell'alloro, deposita col raffreddamento una sostanza grassa giallo biancastra, che si separa per mezzo della filtrazione, e si purifica dall' acqua madre per mezzo di ripetute lavature con alcool freddo. Questa sostanza cristallizza in piccolissimi aghi setacei aggruppati in stelle. È un poco solubile nell'alcool freddo, ma si scioglie abbondantemente nell' alcool concentrato e bollente. È solubilissima nell' etere. Si fonde a 44° o a 45°. Colla saponificazione si divide in acido Laurostearico ed in glicerina. Perciò ha ricevuto il nome di

**Laurostearina**.

Per separare l'acido Laurostearico, si scioglie il suo sapone potassico nell'acqua e si decompone coll' ajuto del calore con una soluzione d' acido tartrico. L' acido grasso viene a galleggiare sul liquido e si rappiglia col raffreddamento in massa cristallina. Per ottenerlo puro, basta fonderlo più volte nell'acqua bollente ed agitarvelo onde spogliarlo dell'acqua madre. Quando è puro si fonde fra 42° e 43°. Si scioglie facilmente nell' alcool concentrato e nell'etere. Le sue soluzioni arrossano il tornasole.

**Acido Oenantico** =HO,$C^{14}H^{13}O^{3}$. — Quest'acido grasso si riscontra in molti

liquidi fermentati, e specialmente nei vini, in combinazione coll'ossido di etile.

Quando si distilla del vino, nelle ultime porzioni, insieme all'acqua, passa un liquido leggiero ed oleoso, che è spesso verdastro a motivo dell'ossido di rame che tiene disciolto. Questo liquido è l'Etere Oenantico. Con esso preparasi l'Oenantato di potassa, e con questo sale l'Acido Oenantico.

Il nome di Oenantico che proviene da due parole greche ἄνος vino, e ἄνθος mazzetto, è stato dato a quest'acido a motivo dell'odore che caratterizza la sua combinazione coll'etere.

Per ottenere l'acido Oenantico, si decompone con un'acido minerale la soluzione concentrata del suo sale di potassa, scaldando dolcemente il miscuglio; l'acido Oenantico viene allora a galleggiare allo stato di un olio incoloro. Dopo averlo purificato con delle ripetute lavature coll'acqua bollente, si dissecca su del cloruro di calcio.

L'acido Oenantico idrato; alla temperatura di 12,5 ha la consistenza del burro; è di un bianco splendidissimo, senza sapore nè odore. Al di sopra di 12,5 si fonde in un olio incoloro, che arrossa il tornasole e si scioglie facilmente negli alcali. È insolubile nell'acqua, solubile nell'al l'alcool e nell'etere.

L'Acido Oenantico idrato sottoposto alla distillazione secca si decompone in acqua e in acido anidro. ($C^{14}H^{15}O^{2}$)

L'acqua distilla la prima, l'acido anidro passa insegu to.

L'Acido Oenantico anidro è bianco e più solido dell'idrato, si fonde a 31°. Bolle a circa 300°. Disciolto nell'alcool ed abbandonato all'evaporazione spontanea si decompone in acido anidro, che si deposita allo stato cristallino, ed in un idrato a due equiv. d'acqua.

**Oenantati.** = Fra le combinazioni che acido l'Oenantico forma colle basi, quella coll'ossido d'etile è stata meglio studiata.

**L'Etere Oenantico.**

($C^{4}H^{5}O,C^{14}H^{15}O^{2}$ Pelouze e Liebig) si ottiene nel miglior modo distillando della vinaccia colla metà del suo vol. di acqua, avendo cura di non carbonizzare la sostanza. Il prodotto bruto contiene sempre un poco d'acido Oenantico libero, da cui si spoglia lavandolo con una soluzione di carbonato di soda. Così purificato e quindi disseccato l'Etere Oenantico è fluidissimo, di un odore di vino fortissimo e quasi inebriante. Il suo sapore è forte ed ingrato; si scioglie facilmente nell'etere e nell'alcool; l'acqua non lo scioglie.

La sua densità è di 0,862; allo stato di vapore di 10,508=2 vol.; bolle fra 225° e 230°.

I carbonati alcalini non gli fanno subire alcuna alterazione; ma gli alcali lo decomponono immediatamente in acido Oenantico ed in alcool.

L'Etere Oenantico può essere riprodotto per mezzo dell'acido Oenantico libero. Quando si riscalda a 150° un miscuglio di cinque parti di solfovinato di potassa ed una d'acido oenantico idrato, esso si fonde, e un liquido oleoso viene a galleggiare. Questo liquido è un miscuglio d'Etere Oenantico e d'acido Oenantico libero. Scaldandolo con una soluzione di carbonato di soda, l'acido libero sparisce, e l'etere resta allo stato puro.

## *Acidi grassi dell'olio di Ricino*

Decomponendo il sapone dell'olio di ricino con degli acidi minerali, ovvero con acido tartrico, si ottiene un miscuglio di due acidi grassi, uno dei quali è solido e cristallizzabile, mentre l'altro è liquido. Il primo è l'

**Acido Margaritico.** ($C^{36}H^{35}O^{7}$ Lecanu e Bussoy). Quest'acido si deposita col riposo dell'accennato miscuglio, e si ottiene in laminette perlacee spremendolo fra della carta sugante e facendolo cristallizzare nello alcool. Si fonde a 130° e bolle ad una temperatura più alta entrando in decomposizione.

L'acido liquido è stato distinto col nome di

**Acido Ricinico** La sua composizione chimica non è anche bene stabilita. Si solidifica a —6.

Sottoponendo alla distillazione, in una storta munita di un recipiente, un miscuglio d'acido nitrico e d'olio di ricino, si ottiene nel recipiente un liquido acquoso che contiene dell'acido iponitrico ed un nuovo acido assai volatile, che galleggia sotto la

forma di un olio giallastro. Tilley, che l'ha scoperto, gli ha dato il nome di

*Acido Oenantilico* a motivo dell'analogia della sua composizione con quella dell'acido oenantico. Infatti esso non contiene che un solo equivalente di ossigeno di più di quest'acido. Perciò la sua formola è

$$=HO,C^{14}H^{13}O^{2}.$$

Ammettendo che in questi due corpi il carburo d'idrogeno $C^{14}H^{14}$ sia il radicale comune, fra di essi passa lo stesso rapporto che fra l'acido acetoso e l'acido acetico.

L'Acido Oenantilico è un olio infiammabile di odor grato aromatico, che distilla a 148°.

## *Acidi grassi dell'olio di Moringa Aptera* (1).

L'olio di Moringa aptera somministra colla saponificazione quattro acidi grassi fissi, cioè l'acido stearico, l'acido margarico e due nuovi acidi, che hanno ricevuto i nomi di *Benico* e di *Moringico*.

L'**Acido Benico**. ($C^{30}H^{30}O^{2}$. F. Walter) è solido e cristallizza dalla sua soluzione alcoolica in mammellioni assai voluminosi, fusibili fra 52° e 53°.

L'**Acido Moringico**. $=C^{36}H^{30}O^{4}$ è liquido, leggermente colorito di giallo, della densità di 0,908, arrossa la carta di tornasole, è solubile nell'alcool ordinario anche a freddo. Non differisce dal precedente che per contenere due equivalenti di meno d'idrogeno.

*Quadro comparativo della composizione degli Acidi Grassi fissi e de'loro derivati.*

| | |
|---|---|
| Acido Elaidico | $=C^{72}H^{66}O^{3}$ |
| Acido Stearico | $=C^{68}H^{66}O^{3}$ |
| Acido Margarico | $=C^{66}H^{66}O^{6}$ |
| Acido Oleico | $=C^{44}H^{39}O^{4}$ |
| Acido Margaritico | $=C^{66}H^{30}O^{2}$ |
| Acido Palmitico | $=C^{32}H^{31}O^{6}$ |
| Acido Moringico | $=C^{30}H^{24}O^{2}$ |
| Acido Benico | $=C^{30}H^{30}O^{2}$ |
| Acido Miristico | $=C^{28}H^{27}O^{3}$ |
| Acido Coccinico | $=C^{27}H^{30}O^{4}$ |
| Acido Laurostearico | $=C^{24}H^{29}O^{4}$ |
| Acido Oenantico | $=C^{14}H^{13}O^{2}$ |
| Acido Oenantilico | $=C^{14}H^{13}O^{4}$ |
| Acido Sebacico | $=C^{10}H^{9}O^{6}$ |
| Acido Suberico | $=C^{6}H^{6}O^{3}$ |
| Acido Pimelico | $=C^{7}H^{5}O^{3}$ |
| Acido Adipico | $=C^{6}H^{4}O^{2}$ |
| Acido Lipico | $=C^{5}H^{4}O^{4}$ |
| Acido Succinico | $=C^{4}H^{2}O^{3}$ |

(1) *Huile de Ben* dei Francesi.

## *Dei Miscugli naturali dei Sali che gli Acidi Grassi formano coll'Ossido di Glicerile.*

Nei trattati di chimica, si distinguono col nome di Corpi Grassi neutri saponificabili i miscugli naturali dei sali che gli acidi grassi formano coll'ossido di glicerile. Siccome questi miscugli sono variabilissimi e la loro composizione non va soggetta ad alcuna legge costante, noi non abbiamo potuto unire la loro istoria a quella degli acidi grassi, e invece li abbiamo riuniti tutti in un gruppo. In questo comprenderemo adunque gli olj grassi, i burri ed i grassi solidi; insomma tutti quei prodotti naturali, che trattati con un alcali somministrano uno o più acidi grassi e della glicerina.

Le sostanze grasse non saponificabili saranno da noi studiate fra i principj immediati neutri.

I Corpi Grassi hanno la loro sede nell'economia animale nel tessuto cellulare, e nelle piante specialmente nei semi e nel polline dei fiori, ma talvolta anche nel sarcocarpo dei frutti, come nelle olive. Esistono qualche rara volta nelle radici, come nel caso del *Cyperus esculentus*. Sono ordinariamente inodori, se si eccettuano quelli che contengono degli acidi grassi volatili, come p. es. il grasso di becco, l'olio di marsolino, il burro ec. ec.

I Grassi solidi leggiermente scaldati e quindi spremuti lasciano separare una quantità considerevole di oleina. Il residuo è sempre meno fusibile, meno untuoso e più duro. Gli olj grassi, ad una bassa temperatura, depositano i composti cristallizzabili che l'oleina tiene disciolti. Se allora si spremono se ne può separare l'oleina. Con questo mezzo puramente

meccanico si giunge a sdoppiare tutti gli olj grassi, in un composto glicerico cristallizzabile ed in un composto glicerico liquido. Volendo separare con un processo chimico gli acidi grassi cristallizzabili da quelli di natura liquida e fissa, si saponi ca il corpo grasso con dell'ossido di piombo, e si fa bollire nell'etere il miscuglio dei sali a base d' ossido di piombo che ne resulta. L' etere scioglie soltanto i sali degli acidi grassi liquidi, mentre i sali degli acidi cristallizzabili restano indisciolti. Decomponendo con acido tartrico, sia la soluzione dei primi che il residuo dei secondi, si ottengono gli acidi allo stato di libertà.

L'economia animale e la vegetabile ci forniscono raramente i corpi grassi allo stato puro. Essi contengono ordinariamente dei frammenti di tessuto cellulare, dell'albumina ec. ec. La presenza di queste sostanze estranee è causa di quella particolare decomposizione che i corpi grassi subiscono in contatto dell'aria, conosciuta col nome d'*Irrancidimento*.

Le sostanze estranee che accompagnano i corpi grassi esercitano su di essi la stessa azione che il fermento sui liquidi zuccherini; l' alterazione a cui vanno soggette provoca la decomposizione delle combinazioni glicerichè: gli acidi grassi sono allora posti in libertà, come pure la glicerina, che si separa ora inalterata, come nell' olio di palma, ed ora decomponendosi, come nella maggior parte degli olj grassi, dando origine ad un prodotto volatile di sapore ingrato e dotato di proprietà acide. Si può togliere ai corpi grassi rancidi, il principio che comunica loro l'odore ed il sapore sì disgustevoli che caratterizzano questo loro stato, facendoli bollire nell'acqua e quindi trattandoli a freddo con un leggiero lissivio alcalino.

Gli olj grassi godono della proprietà di assorbire l'ossigeno dell'aria, quando però non sono troppo recenti.

Il cambiamento di stato che li dispone ad assorbirne si fa in essi tutto ad un tratto, ed allora ne assorbono delle grandi quantità, e producono acido carbonico senza la minima traccia di acqua. L'ossidazione degli olj grassi è sempre accompagnata da sviluppo di calore, e se accade bruscae sopra una vasta superficie è capace anche di cagionare l'infiammazione della stanza. Un pittore, dopo aver confricato un quadro con uno stoppaccio di cotone impregnato d'olio di lino, avendo gettato lo stoppaccio lungi da se, s'accorse che s'era infiammato nell'aria. Nelle farmacie non è raro di vedere spontaneamente infiammarsi i residui delle sostanze vegetabili fatte bollire con dei grassi e degli olj.

L'azione che l'aria e l'acido iponitrico esercitano sugli olj permette di dividerli in due classi distinte. La prima comprende i così detti *Olj Essiccativi*, l'altra gli *Olj Grassi propr. detti* o *non essiccativi*.

Gli Olj Essiccativi hanno la proprietà di attirare più avidamente l'ossigeno dell'aria, e di produrre delle combinazioni particolari che non hanno alcuna apparenza oleosa.

Queste combinazioni sono invece solide, gluttinose ed in strati sottili e trasparenti; sono per la maggior parte insolubili nell'acqua, nell' alcool e nell' etere. La loro formazione non è accompagnata dalla produzione di acqua, ma sivvero da un piccolo sviluppo di acido carbonico.

Gli Olj Essiccativi non si solidifirano per l'azione dell'acido iponitrico o del protonitrato di mercurio, cioè a dire non danno luogo alla formazione della Elaidina.

La costituzione chimica degli olj essiccativi non è anche conosciuta. Ciò che hanno di comune cogli olj grassi è la proprietà di saponificarsi per mezzo degli alcali. I saponi che formano sono ordinariamente di consistenza untuosa. L'acido grasso che gli acidi minerali ne separano è oleoso come l'acido oleico, ma ne differisce sia per la composizione che per le proprietà. Così non può trasformarsi come l'acido oleico in acido elaidico; inoltre in contatto dell' aria subisce la stessa alterazione che l'olio essiccativo stesso.

Molti di questi olj essiccativi tengono in soluzione della margarina o della stearina che possono separarsi per mezzo di un grande abbassamento di temperatura.

La proprietà che presentano gli olj essiccativi di trasformarsi all' aria in corpi della natura delle resine, li rende pregevolissimi nella confezione delle vernici destinate a preservare sia la tela dei quadri, sia il legname dei mobili dall' azione alteratrice dell'aria e dell'umidità.

Digitized by Google

## *Azione del calore sui corpi grassi.*

Il punto di ebullizione dei corpi grassi fissi è ad una temperatura assai superiore a quella della fusione del piombo; a questa temperatura la glicerina si decompone sviluppando dell'acroleina, e gli acidi grassi, divenuti pure liberi, si decompongono a lor volta, sviluppando dell'acido carbonico e del gas infiammabili.

Quando si fa passare il vapore dei corpi grassi attraverso un tubo incandescente, ovvero quando si fanno cadere questi corpi, allo stato di fusione, in un vaso scaldato al rosso, essi decompongonsi completamente, non lasciando che un piccolissimo residuo di carbone. I prodotti gassosi che somministrano consistono in ossido di carbono ed in carburi d'idrogeno. Questi ultimi si liquefanno in gran parte col raffreddamento. In Inghilterra molti corpi grassi, e specialmente l'olio di pesce, sono impiegati alla fabbricazione del gas da illuminazione. La fabbricazione del gas, per mezzo dell'olio, è stata immaginata e stabilita in Inghilterra da Taylor. L'apparecchio impiegato a tale uso è semplicissimo. Consiste in un cilindro di ghisa che si scalda fino al rosso nascente, e nel quale si fa colare l'olio; il cilindro è riempito di pietre, e più spesso di frammenti di coke, onde presenti più superficie. Un canale conduce l'olio in questo cilindro. Appena esso vi giunge si riduce in vapore, e in questo stato lo traversa in tutta la sua lunghezza. All'altra estremità del cilindro si trova adattato un secondo tubo, che conduce i gas in un vaso pieno di olio, ove depositano la porzione d'olio non decomposta che hanno trasportato; infine, di là sono condotti in un gasometro, da cui si distribuiscono secondo i bisogni. Il prodotto della decomposizione delle sostanze grasse ad un'alta temperatura, varia a seconda della intensità di questa. Lo sviluppo degli idrogeni carbonati più ricchi in carbone ed in conseguenza più luminosi, è assai maggiore al rosso nascente che a delle temperature più alte, e ciò perchè in quest'ultimo caso la quantità di carbone che si deposita è assai maggiore.

Termineremo la storia dei corpi grassi saponificabili, indicandone le principali specie.

## *Olj grassi non Essiccativi*

**Olio di Oliva.** = Si ottiene dai frutti dell'*Olea europoea.*

**Olio di Mandorle.** Si ottiene dai semi dell'*Amigdalus communis.*

**Olio di Ricino.** Si estrae dai semi del *Ricinus communis.* Differisce dagli altri olj grassi, perchè si scioglie in ogni proporzione nell'alcool puro. Questa proprietà permette di riconoscere facilmente quando l'olio di Ricino è adulterato con un altro olio grasso.

**Olio di Ben.** Ottiensi dai semi della *Moringa aptera.*

**Olio di Felce.** Si estrae per mezzo dell'etere dalla radice della *Felce maschia* (Aspidium Felix mas).

**Olio di uova.** Il torlo dell'uovo assodato scaldato con precauzione, onde privarlo di tutta l'acqua che contiene, e quindi sottoposto alla pressa, lascia scolare un'olio giallo cupo, denso e soave, che si concrela all'ordinaria temperatura.

**Olio di alloro.** Si ottiene dalle bacche del *Laurus nobilis.*

## *Olj grassi Essiccativi.*

**Olio di noce.** Si estrae dai semi del noce (Iuglans Regia)

**Olio di canapa.** Dai semi della canapa (Cannabis Sativa)

**Olio di papavero.** Dai semi del *Papaver Somniferum.*

**Olio di colza.** Dai semi della *Brassica campestris.*

**Olio di rapa.** Dai semi della *Brassica rapa.*

**Olio di croton.** Dai semi del *Croton tiglium.*

**Olio di catapuzia.** Dai semi della *Euphorbia latyris.*

**Olio di pesce.** È fornito dal grasso di varj cetacei, ed anche di varj pesci di grosse dimensioni.

**Olio di fegato di merluzzo.** È una varietà d'olio di pesce rimarchevole per contenere dell' iodio. Si ottiene dal fegato di varie specie di pesci del genere *Gadus* (G. Morrhua, G. Molva, G. Callurias.)

## Grassi Solidi.

**Burro di caccao.** Si estrae dai semi del caccao (*Theobroma caccao*) spremendoli fra delle lamine di ferro calde, dopo averli ridotti in pasta.

**Burro di cocco.** Si ottiene dalle noci di cocco (*Cocus nucifera.*)

**Olio o burro di palma.** Si ottiene dalle mandorle dei frutti di una specie di palma propria alle Indie, e conosciuta dai botanici col nome di *Elais Guianensis.*

**Burro di noce moscata.** Si estrae dai semi della *Myristica moschata.*

**Sevo.** È il grasso che si trova attorno ai reni ed ai visceri del bove, del montone, del becco e del cervo.

**Burro.** È uno dei componenti del latte dei mammiferi.

**Assugna.** È il grasso del porco.

**Olio di marsoino.** È il grasso del *Delphinius Phocoena.*

GENERE III.

## Principj Immediati acidi non Grassi.

**Acido Meconico.**

L'acido Meconico è tribasico. La sua composizione è $=3HO,C^{14}HO^{11}$. Quando è cristallizzato contiene sei equivalenti di acqua di cristallizzazione.

Si riscontra nell'oppio, dove fu per la prima volta riconosciuto da Seguin nel 1804. Sertuerner e Robiquet ne diedero in seguito delle notizie più esatte.

Per ottenere l' acido Meconico contenuto nell'oppio, si tratta l'infusione d'oppio nell' acqua acidulata con acido solforico, con una quantità di cloruro di calcio sufficiente a precipitare gli acidi solforico e meconico che sono combinati alla calce. Si lava prima il deposito con acqua, e quindi con alcool bollente; poi se ne stemprano 10 parti in 100 di acqua, e si scalda il liquido a circa 90°. Vi si aggiunge qoindi a poco a poco, agitando vivamente, tanto acido idroclorico puro, quanto è necessario a sciogliere il Meconato di calce che costituisce la maggior parte del precipitato. Il solfato di calce resta indisciolto. Allora si filtra il liquido caldo, e questo raffreddandosi deposita molti cristalli leggieri e splendenti di Bimeconato di calce. Si spremono entro una tela, si ridisciolgono a caldo, e si aggiunge alla soluzione cinque parti d'acido cloridrico. Si scalda ancora per qualche momento, evitando d'innalzare la temperatura fino a 100°. Col raffreddamento del liquido si depositano dei cristalli di acido Meconico. Alcune volte sono mescolati con del bimeconato di calce, più leggiero e spesso più bianco. Bisogna allora rinnuovare il trattamento coll'acido cloridrico. Onde purificare l' acido Meconico dalla sostanza colorante che lo accompagna, Robiquet consiglia di saturarlo con una soluzione di potassa caustica allungata, di far cristallizzare il sale potassico formato, e quindi

decomporlo parimente con acido idroclorico.

L'Acido Meconico si presenta in forma di pagliette o di lamine perlacee. È dotato di un sapore acido ed astringente. Quando si scalda, perde l'acqua di cristallizzazione, e diviene opaco e senza splendore. È poco solubile nell'acqua fredda e si scioglie benissimo nella calda; è pure solubile nell'alcool. Quando si fa bollire una soluzione concentrata di acido Meconico, essa si colorisce di giallo, poi di bruno-cupo, e si decompone in acido carbonico, acido ossalico, in un nuovo acido detto comenico, ed in una sostanza bruna particolare.

La stessa soluzione trattata con acido cloridrico bollente, si decompone con effervescenza in acido carbonico ed acido comenico.

Alla temperatura di 120°, l'acido Meconico si decompone sviluppando acido carbonico ed acqua, e lasciando un residuo d'acido comenico misto a una debole quantità d'una sostanza insolubile, grigia o bruna; ad un calore più forte l'acido comenico prodotto è pure distrutto producendo un sublimato di un nuovo acido, detto piromeconico.

L'Acido Meconico è difficilmente attaccato dall'acido solforico; è invece decomposto vivamente quando si scalda con acido nitrico.

La sua soluzione colorisce in rosso di sangue i sali a base di perossido di ferro.

**Meconati.** = Nei sali che l'acido Meconico forma colle basi, uno, due, o tre equivalenti d'acqua dell'idrato sono rimpiazzati da uno, due, o tre equivalenti di ossido metallico. Rappresentando con MO un equiv. d'ossido metallico, i Meconati possono essere espressi dalle formole seguenti.

Meconati monobasici $=MO,2HO,\overline{Me}$
Meconati bibasici $=2MO,HO,\overline{Me}$
Meconati neutri o tribasici $=3MO,\overline{Me}$

Tutti i Meconati solubili ad uno o due equivalenti di base fissa hanno reazione acida; i sali solubili tribasici invece presentano una reazione alcalina. I Meconati ad uno o due equivalenti d'alcali o di terra alcalina sono poco solubili nell'acqua, i sali tribasici vi si sciolgono più facilmente. I principali Meconati sono i seguenti

Meconati di potassa $\begin{cases} KO,2HO,\overline{Me} \\ 2KO,HO,\overline{Me} \\ 3KO,\quad \overline{Me} \end{cases}$

Meconati di calce $\begin{cases} CaO,2HO,\overline{Me}+3aq. \\ 2CaO,HO,\overline{Me}+3aq. \end{cases}$

Meconati di barite $=2BaO,HO,\overline{Me}$

Meconato di protossido di ferro. $=2FeO,HO,\overline{Me}$

Meconato di perossido di ferro. $=Fe^2O^3,\overline{Me}$

Meconato di piombo $=2PbO,HO,\overline{Me}$

Meconati d'argento $\begin{cases} 2AgO,HO,\overline{Me} \\ 3AgO,\quad \overline{Me} \end{cases}$

Per ottenere il Meconato bibasico di potassa, si scalda con acqua l'acido impuro estratto dal sale di calce, e si aggiunge alla soluzione un lissivio di potassa caustica, finchè non acquista un color giallo verdastro. Si forma allora una specie di poltiglia, che si scalda con dell'acqua in modo da sciogliere; col raffreddamento il liquido concentrato si rappiglia in una massa cristallina, che si spreme fra della carta sugante per quindi purificarla con una nuova cristallizzazione. In questo modo si ottiene in aghi o in laminette incolore dotate di splendore setoso. Aggiungendo dello idrato di potassa alla soluzione di questo sale, si forma del Meconato di potassa tribasico; ed invece versandovi un poco d'acido idroclorico, si precipitano degli aghi lucenti di Meconato monobasico.

Il Meconato d'argento bibasico, si ottiene mescolando una soluzione di nitrato d'argento ad una soluzione acquosa d'acido Meconico. Consiste in un precipitato bianco insolubile nell'acqua e solubile negli acidi. Quando si lava con acqua calda, o che si fa bollire nell'acqua, ingialisce e si trasforma in Meconato tribasico.

Digitized by Google

## *Derivati dell'Acido Meconico*

**Acido comenico** = $2HO,C^{12}H^3O^8$ — È un acido bibasico, scoperto da Robiquet. Si forma per l'azione del calore o degli acidi energici sull'acido meconico. Quando si fa bollire l'acido meconico con dell'acqua, la soluzione si colorisce a poco a poco in bruno cupo, sviluppando acido carbonico, e dopo un breve riposo deposita dei cristalli coloriti e duri, di acido Comenico.

Facendo bollire l'acido meconico o un meconato con un acido di media concentrazione, ha luogo un effervescenza assai viva d'acido carbonico; dopo il raffreddamento, il liquido deposita dei cristalli poco coloriti d'arido Comenico.

L'acido meconico secco, scaldato solo al di sopra di 170°, sviluppa arido carbonico e si trasforma in acido Comeniro. A 230° questa trasformazione è completa.

La composizione dell'arido Comenico è in un rapporto semplicissimo con quella dell'acido meconico. Infatti quest'ultimo contiene gli elementi del primo più quelli di due equivalenti d'acido carbonico.

1eq. d'acido Comenico = $C^{12}H^4O^{10}$
2eq. d'acido Carbonico = $C^2 \quad O^4$

Acido Meconico cristalliz. = $C^{14}H^4O^{14}$

Per preparare l'arido Comeniro perfettamente puro, si sciolgono i rristalli ottenuti con uno dei processi descritti in un debole lissivio di potassa, quindi si fa bollire il miscuglio, e si aggiunge dell'acido cloridrico alla soluzione concentrata. Col raffreddamento si precipitano dei cristalli che si scolorano perfettamente per mezzo del carbone.

L'Acido Comenico si presenta in forma di croste cristalline molto dure, ovvero in forma di piccoli cristalli. Si scioglie in 16 parti di acqua bollente. La sua soluzione decompone i carbonati alcalini, possiede un sapore leggiermente arido, ed ha la proprietà di arrossare i sali di perossido di ferro. A 100° non si altera, ma a 300° si decompone in arqua, acido carbonico ed acido piromeconico.

Cogli ossidi metallici produce due serie di sali, gli uni monobasici e gli altri bibasici.

**Acido piromeconico** = $HO,C^{10}H^3O^5$. — Quest'acido, scoperto da Sertuerner, fu considerato come acido meconico sublimato, fintanto che Robiquet non ebbe dimostrato che è un prodotto della decomposizione dell'acido Comenico. Infatti, si ottiene colla distillazione secca di questo acido, nella quale operazione, si sublima in laminette incolore e risplendenti. Esso contiene due equivalenti d'acido carbonico di meno dell'arido comenico.
Difatto

Acido Piromeconico idrato. = $C^{10}H^4O^6$
2eq. d'Acido Carbonico. = $C^2 \quad O^4$

Arido Comenico = $C^{12}H^4O^{10}$

Per ottenerlo allo stato puro, si purificano con una nuova sublimazione i cristalli provenienti dalla distillazione secca dell'arido meconico e dell'arido comenico.

L'Acido Piromeconico purificato si presenta in forma di tavole a quattro facce, o in otta dri allungati, incolori e molto splendenti. Ha un sapor stittico amarognolo, fondesi fra 120° e 125° in un liquido oleoso, e si sublima senza lasciar residuo. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcool; cristallizza in lamine micacee da una soluzione alcoolica saturata a caldo. Colora in rosso le soluzioni dei sali di perossido di ferro, si volatilizza insieme ai vapori acquosi quando si fa bollire la sua soluzione.

**Acido tannico.**

L'acido Tannico, detto anche *Tannino*, disseccato a 100°, ha una composizione che può esprimersi colla formola

$$3HO,C^{18}H^7O^9.$$

È un acido tribasico.

Si riscontra nella scorza di tutte le varietà del genere *Quercus* ed in quella di varie altre piante; come p. es. l'olmo, il salcio, i rhus ec. ec. È contenuto anche nelle chine, nel tè verde e nella gomma-chino. Si estrae ordinariamente col metodo seguente. Si prende un apparecchio a spostamento (V. fig.) la cui apertura inferiore

sia chiusa da un turacciolo di cotone; si riempie fino ad un certo punto di noce di galla polverizzata, quindi si versa su di

20

questa tanto etere acquoso da riempirne l'apparecchio. Allora se ne chiude ermeticamente l'apertura superiore, e si abbandona a se stesso. Dopo alcune ore si solleva alquanto il turacciolo, onde lasciar fuggire i vapori che si sono formati, ed allora il liquido scola con facilità.

Nel recipiente si raccolgono due liquidi, uno dei quali è pesante, sciropposo e giallastro, e consiste in una concentratissima soluzione di acido Tannico nell'acqua; l'altro, sovrastante, è colorito di verde e si compone di una soluzione eterea d'acido gallico e di altre sostanze. Si continua a versare dell'etere acquoso sulle noci di galla, finchè dall'orifizio inferiore continuano a scolare due liquidi distinti. L'apparecchio a spostamento può essere rimpiazzato da una grande pipetta, il cui orifizio superiore sia chiuso da un turacciolo di sughero, e l'inferiore da un turacciolo di cotone. Evaporando la soluzione del tannino, si ottiene una massa leggiera, gialla, che si purifica sciogliendola nell'acqua ed evaporandola nel vuoto su dell'acido solforico.

Il prodotto così ottenuto forma una massa incolora o leggiermente giallastra, non cristallina, e simile alla gomma. È inodora, inalterabile all'aria secca, ma si colora alquanto di bruno all'aria umida. Nell'acqua si scioglie facilmente e in abbondanza; la soluzione possiede un sapore decisamente astringente e senza amarezza, arrossa i colori vegetabili azzurri, e decompone i carbonati alcalini producendo una viva effervescenza. L'Acido Tannico è solubile nell'alcool acquoso, ed è appena solubile nell'etere acquoso. L'etere anidro spoglia la noce di galla di una grande quantità di acido Tannico e di un poco d'acido gallico, ma se si versa dell'acqua nella soluzione eterea, essa s'impadronisce intieramente del primo, mentre l'altro rimane sciolto nell'etere.

Esposta all'azione dell'aria, la soluzione d'acido Tannico assorbe dell'ossigeno, sviluppa acido carbonico, e si converte negli acidi gallico ed ellagico. Nei vasi chiusi la soluzione si conserva perfettamente. Una soluzione acquosa d'acido Tannico moderatamente concentrata fornisce cogli acidi solforico, idroclorico, fosforico, arsenico e borico un precipitato bianco, che è una combinazione de' due acidi, solubilissima nell'acqua pura e nell'alcool. Quando si aggiunge dell'acido solforico caldo alla soluzione d'acido Tannico, si forma una massa resinoide, che sciolta nell'acido solforico diluto e bollente fornisce dopo alcuni minuti di ebullizione, senza sviluppo di gas, dell'acido gallico, che cristallizza per raffreddamento. La stessa trasformazione ha luogo quando si scalda l'acido Tannico con un eccesso d'alcali caustico.

L'Acido Tannico precipita totalmente la gelatina animale, sotto forma di grassi fiocchi, che aderiscono fra loro e formano una massa viscosa, elastica, solubile in un eccesso di acido al calore dell'ebullizione. Il Tannino è assorbito dalle pelli fresche degli animali, e forma secoloro un composto imputrescibile ed insolubile nell'acqua, conosciuto col nome di *Cuojo*. Quando s'introduce un pezzo di pelle in una soluzione acquosa d'acido tannico, essa si impadronisce di tutto l'acido, di modo che dopo un certo tempo non se ne trova più traccia nel liquido. L'acido Tannico precipita ancora le soluzioni d'amido, di glajadina, d'albumina animale, ed è capace anche di combinarsi alla fibrina.

Coll'azione del calore si decompone

negli acidi metagallico e pirogallico.

**Tannati.** = I sali solubili che l'acido Tannico forma colle basi hanno la proprietà caratteristica di precipitare i sali ossigenati e i sali alcoli di perossido di ferro con un bel color nero più cupo. I sali di protossido di ferro non presentano alcuna reazione immediata quando si mescolano con una soluzione d'acido tannico, ma coll' esposizione all' aria, il miscuglio acquista il color nero caratteristico del precipitato precedente.

Questo precipitato consiste in Tannato di perossido di ferro. Pelouze gli assegna la formola seguente

$$Fe^2O^3,C^{18}H^5O^9+9HO$$

È sulla formazione di questo sale che è fondata la fabbricazione dell' inchiostro nero. Si ottiene una buona qualità d'inchiostro nero con sei once di galla d'aleppo polverizzata, 4 once di copparosa verde, 4 once di gomma arabica, e circa 280 pollici cubi di acqua. Si comincia col far bollire la galla polverizzata nell'acqua, poi vi si aggiungono le altre sostanze e si abbandona il liquido a se stesso in contatto dell'aria, agitandolo di tempo in tempo. Dopo circa due mesi l'inchiostro è formato; si conserva in bottiglie ben chiuse, e per garantirlo dalla funga vi si aggiungono alcuni grani di sublimato corrosivo o alcune gocce di creosoto.

Il tartaro emetico dà coll'acido Tannico un precipitato bianco di Tannato d' antimonio ($Sb^2O^3,C^{18}H^5O^9$); perciò, nei casi di avvelenamento per mezzo dell'emetico è utilissimo amministrare dell' acido Tannico, ovvero delle decozioni di scorze astringenti.

## *Derivati dell'Acido Tannico*

**Acido Gallico.** = La formola dell'acido disseccato a 100° è $=2HO,C^7HO^5$. — Sembra un acido bibasico.

Abbiamo già indicato la metamorfosi dell'acido tannico in acido Gallico sotto l'influenza dell' acido solforico, ovvero per una lunga esposizione all' aria della sua soluzione acquosa.

È ancora ignota la reazione che produce tale conversione sotto l' influenza dell'acido solforico. Quest'acido, mentre è causa della metamorfosi, non soffre la minima alterazione. Nella trasformazione dell'acido tannico in acido Gallico per l' azione dell' ossigeno su di una soluzione acquosa del primo, Pelouze ha provato che si sviluppa un volume d' acido carbonico eguale a quello dell' ossigeno assorbito. Un equivalente d' acido tannico assorbendo otto equivalenti di ossigeno può formare quattro equiv. di acido carbonico, due di acido gallico e due di acqua, come si vede nella seguente equazione

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acido Tannico | $=C^{18}H^6O^{13}$ | $C^{14}H^6O^{10}$ | $=2$ eq. d'acido Gallico |
| 8 eq. d'Ossigeno | $=O^8$ | $C^4\ O^4$ | $=4$ eq. d'acido Carbonico |
| | | $H^2O^2$ | $=2$ eq. d'Acqua |
| | | $C^{18}H^6O^{23}$ | $=C^{18}H^6O^{23}$ |

Per preparare l'acido Gallico, si precipita a freddo con acido solforico puro una soluzione di acido Tannico, ovvero si tratta collo stesso acido un estratto concentrato di noce di galla fatto con acqua fredda; si lava la pottiglia ottenuta con acido solforico allungato, si spreme ancora umida, e s' introduce in questo stato nell' acido fosforico allungato e bollente (una p. di acido per due d'acqua).

Dopo aver fatto bollire la soluzione per alcuni minuti, si lascia raffreddare. Si ottengono così dei cristalli che si purificano dall' acido solforico che vi aderisce facendoli nuovamente cristallizzare. Il nuovo prodotto è sempre colorito; si scioglie nell'acqua bollente e si precipita per mezzo dell'acetato di piombo. Si lava il precipitato con acqua bollente, si stempra nell' acqua e si decompone per mezzo dell'idrogeno solforato: il solfuro di piombo che si forma, trascina seco nel precipitarsi la sostanza colorante dell'acido.

L'Acido Gallico cristallizza in aghi setacei, si scioglie in 100 p. d'acqua fredda ed in tre d'acqua bollente. È solubilissimo nell' alcool e meno nell' etere. Quando è puro non precipita mai le soluzioni di

gelatina. La soluzione acquosa di questo acido si conserva quando è difesa dal contatto dell'aria, ma se questa vi agisce, si decompone sviluppando acido carbonico, ricuoprendosi di funga, e lasciando precipitare una sostanza bruna. La presenza di un acido minerale o di un alcali, accelera moltissimo questa decomposizione. Col sali di perossido di ferro, l'acido gallico acquista un bel colore azzurro cupo, e forma un precipitato nero, che si riduce in contatto dell' acido gallico passando allo stato di sale di protossido. Quando si scioglie l'acido Gallico cristallizzato nell'acido solforico concentrato, e che si scalda la soluzione al di sopra di 140°, questa prende un bel color cremisi, e se si fa raffreddare e vi si aggiunge dell'acqua fredda, si forma un precipitato abbondante, di aspetto cristallino, di color rosso bruno, il quale secondo Robiquet non è che acido Gallico che ha perduto un' equiv. d'acqua. L' acido Gallico sotto l'influenza del calore subisce la stessa decomposizione dell'acido tannico; si converte cioè negli acidi pirogallico e metagallico.

**Gallati.**=Tutte le combinazioni dell'acido Gallico colle basi, si distinguono per la facilità colla quale assorbono l'ossigeno in presenza di un eccesso di alcali. L'acido Gallico si converte allora in acido carbonico ed in una sostanza bruna, insolubile nell'acqua. Un' acqua minerale che la presenza della calce o della magnesia rende alcalina, s' intorbida per l' aggiunta dell' acido Gallico, e dà luogo ad un precipitato nero, che a torto si attribuirebbe alla presenza di qualche ossido metallico.

**Acido Pirogallico**=$C^6H^3O^3$= acido anidro.

Si prepara scaldando entro una storta, per mezzo della lampada ad alcool, dell'acido gallico o dell' acido tannico, precedentemente disseccati, finchè non cominciano a distillare dei prodotti empireumatici.

L' Acido Pirogallico si ottiene sotto la forma di un sublimato cristallino, che può purificarsi con una seconda sublimazione a dolce calore. Forma delle lamine bianche o degli aghi; si fonde a 115°, bolle a 210° e si sublima inalterato. Scaldato bruscamente al di sopra di 250° annerisce, e si decompone in acqua ed acido metagallico; ad una temperatura superiore quest' ultimo si decompone parimente, in carbone ed in prodotti empireumatici.

L'acido Pirogallico è solubilissimo nell'acqua; la sua soluzione non può essere evaporata all'aria senza decomporsi; essa assorbe allora dell' ossigeno e deposita una polvere bruna. È egualmente solubile nell' alcool e nello etere.

**Acido Metagallico**=$C^6H^2O^4$=acido anidro.

Questo corpo costituisce il residuo della storta in cui s' è riscaldato l' acido tannico o l' acido gallico ad una temperatura superiore a 250°, e dopo che tutti i prodotti volatili si sono sviluppati. Si scioglie allora in un liquido alcalino, e si precipita con un acido. È una polvere nera insolubile nell' acqua, che forma cogli alcali dei composti solubili che sono di un color nero cupo.

Gli acidi tannico e gallico, benchè differiscano fra loro di composizione, danno gli stessi prodotti per l'azione del calore.

Ciò si spiega supponendo che l' acido tannico sia formato dagli acidi gallico e pirogallico combinati. Infatti 3 equival. d'acido tannico, racchiudono gli elementi di sei equiv. d' acido gallico e di due d' acido pirogallico.

$$3(C^{18}H^8O^6)=6(C^7H^3O^5)+2(C^6H^3O^3)$$

**Acido Ellagico** — L'acido gallico che si forma nella infusione di galla esposta all'aria, è accompagnato da una polvere grigia insolubile, che può purificarsi facendola bollire nell'acqua. Questa polvere non è altra cosa che acido Ellagico.

Secondo Pelouze possiede la stessa composizione dell'acido gallico secco.($C^7H^3O^5$). Fra 100° e 120° perde un equiv. d'acqua e si trasforma in $C^7H^2O^4$. È solubile negli alcali, da cui è precipitato coll'aggiunta d' un acido.

## Acido Citrico

| | |
|---|---|
| Acido del sale d'Argento | $=C^{12}H^5O^{11}=\bar{C}i$ |
| Acido disseccato a 100° | $=3HO,C^{12}H^5O^{11}$ |
| Acido cristallizzato per raffreddamento . . . . . | $=3HO,C^{12}H^5O^{11}+aq.$ |
| Acido cristallizzato per evaporazione. . . . . | $=3HO,C^{12}H^5O^{11}+2aq.$ |

Qoest'acido, scoperto da Scheele nel 1784, si trova già formato in moltissime piante, ma esiste più abbondantemente nel sugo dei frutti dei varj Citrus ( C. Medica, C. Aurantium ec. ec. ) e dell' uva spina. Si prepara neutralizzando il sugo di questi frutti con un peso determinato di carbonato di calce; si lava il citrato insolubile di calce; e vi si aggiunge una quantità d'acido solforico eguale in peso alla quantità di carbonato di calce impiegata, e allungato con cinque parti di acqua. Si filtra, e colla evaporazione l'acido Citrico cristallizza. Un leggiero eccesso di acido solforico favorisce la cristallizzazione.

L'acido Citrico cristallizza in prismi romboidali terminati da quattro facce, incolori, trasparenti, dotati di un sapore grato acidissimo. Si scioglie in un egual peso di acqua formando un denso siroppo, è pure completamente solubile nello alcool; una soluzione allungata d'acido Citrico nell'acqua, abbandonata all'aria si cuopre di vegetazioni; lasciata in digestione per varie settimane nell'alcool si trasforma in acido acetico.

La soluzione alcoolica d' acido Citrico non dà alcun precipitato coll' acqua di calce, ma se si aggiungono alcune gocce di acido Citrico all'acqua di calce, si ottiene un liquido chiaro, che s' intorbida col riscaldamento, e deposita una polvere bianca, solubile negli acidi senza effervescenza. Questa proprietà serve ordinariamente a distinguere l'acido Citrico dall'acido tartrico.

I cristalli d' Acido Citrico a 5 eq. di acqua, ne perdono due alla temperatura di 100°. Quelli dell'acido a 4 equivalenti si fondono a 13° senza subire la minima perdita di peso. Al di sopra di 150° i cristalli dell'uno o dell'altro acido si decompongono. Se s' interrompe la fusione al momento in cui i vapori acquosi cominciano a svilupparsi insieme agli altri prodotti volatili, si ottiene come residuo una massa trasparente, leggermente giallastra, che attira l'umidità dell'aria; l'acido Citrico s'è allora trasformato in gran parte in un nuovo acido, detto aconitico. Ad una temperatura più alta si decompone interamente, producendo ossido di carbono, acetone, acido acetico, e due acidi pirogenici. Quando si distilla prontamente, non lascia che una traccia di carbone; se invece si distilla lentamente, rimane un carbone voluminoso.

Riscaldando, a una dolce temperatura, una parte d'acido Citrico cristallizzato con quattro di acido solforico, si sviluppa una quantità considerevole di ossido di carbono, e si forma dell' acido acetico. Fuso con un eccesso d'idrato di potassa, l'acido Citrico è decomposto in acido ossalico ed acido acetico. Infatti esso contiene gli elementi di due equiv. di acido acetico, due d'acido ossalico e due di acqua.

| | |
|---|---|
| 2 eq. d'ac. Acetico | $=C^8H^6O^6$ |
| 2 eq. d'ac. Ossalico | $=C^4\ \ O^6$ |
| 2 eq. d'Acqua . | $=\ \ H^2O^2$ |
| 1 eq. d'ac. Citrico. | $=C^{12}H^8O^{14}=3HO,C^{12}H^5O^{11}$ |

**Citrati.**—L'Acido Citrico è un acido tribasico; forma colle basi dei sali neutri e dei sali basici. I sali neutri a tre eq. di base fissa, si esprimono colla formola $3MO,\bar{C}i$ + aq. Perciò la loro composizione è analoga a quella dell'acido a quattro equiv. di acqua. L'equivalente d'acqua di cristallizzazione è da essi abbandonato quando si riscaldano, ed il Citrato d' argento lo abbandona alla temperatura ordinaria.

Nei Citrati basici, questo equivalente d'acqua di cristallizzazione è rimpiazzato da un equivalente di ossido metallico.

$$3MO,\overline{C}i+MO=4MO,\overline{C}i$$

Talvolta, oltre questo quarto equivalente d'ossido metallico, essi contengono ancora un equiv. d'acqua di cristallizzazione, di modo che la loro composizione si avvicina a quella dell'acido a 5 equiv. d'acqua. Ecco le formole dei principali Citrati.

Citrato d'ossido d'etile $=3AeO,\overline{C}i$

Citrato neutro di soda $=3NaO,\overline{C}i+aq.$

Citrati acidi di soda $\begin{cases} =NaO,2HO,\overline{C}i \\ 2NaO,HO,\overline{C}i \end{cases}$

Citrato di barite . . $=3BaO,\overline{C}i+7aq.$

Citrato di calce neutro $=3CaO,\overline{C}i+4aq.$

Citrato di calce basico $=4CaO,\overline{C}i$

Citrato di magnesia . $=3MgO,\overline{C}i+7aq.$

Citrati di piombo $\begin{cases} 3PbO,\overline{C}i+aq. \\ 2PbO,HO,\overline{C}i+2aq \\ 6PbO,\overline{C}i \\ 4PbO,\overline{C}i+aq. \end{cases}$

Citrato d'argento. . $=3AgO,\overline{C}i+aq.$

L'*Etere Citrico* è stato preparato la prima volta da Thenard. Il processo di cui si serve Malaguti per ottenerlo è il seguente; si fa un miscuglio di 90 p. d'acido citrico cristallizzato, 110 d'alcool della densità di 0,814, e 50 p. d'acido solforico concentrato, e si scalda in una storta fintanto che non si sviluppa dell'ossido di etile. Allora si aggiunge dell'acqua al residuo, ed il Citrato d'ossido di etile si separa sotto la forma di un liquido oleoso.

Il *Citrato di magnesia* non può essere ottenuto per precipitazione. La soluzione del solfato di magnesia non è precipitata dal citrato neutro di soda, anche quando i liquidi sono concentrati. Per ottenerlo, si scioglie il carbonato di magnesia nell'acido citrico liquido, e si evapora la soluzione. Quando questa ha acquistato una certa concentrazione, si rappiglia in una poltiglia voluminosa.

Il Citrato di magnesia ha acquistato recentemente assai importanza, a motivo dell'uso che se ne fa nella terapeutica come purgativo. La sua azione è energica come quella del solfato della stessa base, ed esso offre su quest'ultimo sale il vantaggio di non essere minimamente disgustoso.

## *Derivati dell'Acido citrico*

**Acido Aconitico.**$=HO,C^4H^3O^5=$ Quando si scalda in una storta dell'acido citrico cristallizzato, esso si fonde, somministra dell'acqua, e non subisce alcun cambiamento essenziale finchè non si sviluppano dei gas infiammabili. Quando lo sviluppo di questi gas ha cessato, si forma dell'acido carbonico, e delle strie oleose si condensano nel recipiente. Se allora s'interrompe l'operazione, si osserva che il residuo della storta non contiene più acido citrico, ma un nuovo acido che sembra essere identico a quello che si estrae dall'*Aconitum napellus* e dall'*Equisetum fluviatile*, e che è distinto coi nomi di *Aconitico ed Equisetico*.

Per ottenere quest'acido si scioglie l'indicato residuo in cinque parti di alcool bollente, e si satura la soluzione con acido cloridrico secco. Aggiungendo una sufficiente quantità d'acqua al miscuglio, se ne separa una grande quantità di etere aconitico, dal quale può facilmente estrarsi l'acido, decomponendolo colla potassa caustica, e quindi precipitando l'aconitato alcalino con un sale di piombo, e decomponendo l'aconitato di piombo coll'acido solfidrico.

I prodotti gassosi ed infiammabili che si sviluppano durante la trasformazione dell'acido citrico in acido Aconitico, consistono in un miscuglio d'acido carbonico, d'ossido di carbono e d'acetone; una parte di quest'ultimo si condensa nel recipiente.

L'acido citrico cristallizzato perde prima, per l'azione del calore, cinque equivalenti di acqua, quindi si decompone in un'equiv. d'acido Aconitico, 4 equiv. d'ossido di carbono, uno di acetone ed uno di acido carbonico, come dimostrano le formole seguenti

5 equiv. d'Acqua. . . . . 5HO
1 equiv. d'acido Aconitico=$C^4H^3O^4$
4 eq. d'ossido di Carbono=$C^4$ $O^4$
1 eq. d'Acetone =$C^3H^3O$
1 eq. d'acido Carbonico =C $O^2$

Acido Citrico cristallizzato=$C^{12}H^5O^{11}$,5HO

Buchner indica il seguente processo per estrarre l'acido Aconitico dal sugo dell'aconito napello. In questo sugo l'acido Aconitico si trova mescolato a dei fosfati e a dei sali magnesiani, per allontanare i quali si satura il sugo con un piccolo eccesso di carbonato di soda, e in seguito si tratta con acetato di barite, che precipita dei fosfato e dei solfato di barite. Dopo aver separato questo precipitato colla filtrazione si aggiunge al liquido dell'acetato di piombo, e questo vi cagiona un'abbondante precipitato leggermente giallastro, consistente in Aconitato di piombo. Si raccoglie questo precipitato, si stempra in 28 volte il suo peso di acqua, e si decompone con idrogeno solforato. L'acido Aconitico resta libero e disciolto nel liquido, dimodo che, se dopo aver filtrato la soluzione, si evapora a dolce calore fino a consistenza siropposa, l'acido si rappiglia col raffreddamento in massa cristallina. Si purifica sciogliendolo nell'etere e abbandonando la soluzione all'evaporazione spontanea. Il trattamento dell'acido bruto coll'etere ha per iscopo di separarne l' aconitato di calce e quello di magnesia, che potrebbero trovarvisi mescolati.

L'acido estratto dall'aconito costituisce una massa bianca mammellonata. Non si giunge mai ad ottenerlo cristallizzato regolarmente, ma sempre in piccolissimi cristalli confusi. Quello ottenuto colla decomposizione dell'acido citrico cristallizza in piccolissime pagliette. Ambidue sono solubili nell'alcool e nell'etere. Quest'ultima proprietà manca all'acido citrico. L'acido Aconitico riscaldato fortemente somministra i due acidi isomerici seguenti, che si sublimano.

**Acido itaconico.** — HO,$C^5H^3O^3$. Quest'acido è conosciuto anche coi nomi di *Pirocitrico* o di *Citrilico*.

Nella distillazione secca degli acidi citrico e aconitico, si condensano nel recipiente due liquidi, il superiore dei quali si mescola perfettamente all'acqua, mentre l'inferiore che è oleoso non vi si combina che a poco a poco, trasformandosi in una massa cristallina. Se si aggiunge al miscuglio dell' acqua bollente in quantità tale da sciogliere il liquido oleoso e i cristalli formati, e si abbandona la soluzione all'aria, si ottengono dopo alcuni giorni, per evaporazione spontanea, dei cristalli duri e trasparenti, che si purificano con nuove cristallizzazioni dopo averli sciolti nell'acqua bollente.

L' acido itaconico cristallizza in tavole romboidali; è solubile in 17 p. d' acqua a 10°, in 10 a 20,° come pure nell'alcool e nell'etere.

**Acido citraconico o citrilico**=$C^5H^3H^3$ — acido anidro.

Il miglior modo di preparare questo acido consiste, nel concentrare a consistenza di siroppo le acque madri provenienti dalla cristallizzazione dell'acido itaconico, e a sottoporle alla distillazione.

Distilla prima dell'acqua, quindi un miscuglio torbo e lattiginoso di acqua e d'acido anidro, finalmente l' acido Citraconico anidro sotto la forma d' un liquido oleoso e limpido, che dev'essere raccolto separatamente in un recipiente ben secco.

L' Acido Citraconico anidro è ordinariamente giallastro, fluidissimo, di un odore debole, acido ed empireumatico, e di un sapore estremamente caustico. Distilla senza decomporsi alla temperatura di 212°, e si volatilizza facilmente al di sopra di 90°. Versato nell'acqua cade al fondo, ma per un contatto prolungato vi si scioglie completamente. Il calore favorisce la dissoluzione. Esposto all' aria umida, ne attira l'acqua con avidità e si trasforma in una massa cristallina composta di aghi distinti. È l' idrato dell' acido Citraconico (HO,$C^5H^3O^3$).

**Acido tartrico.**

Ac. tartrico cristallizzato=2HO.$C^8H^4O^{16}$

Quest'acido, che fu preparato la prima volta da Scheele nel 1770, esiste nel sugo dell'uva, nella polpa dei tamarindi e in moltissimi altri frutti; ed allo stato di tartrato di calce in varie radici, come in quelle della scilla marittima, della robbia e nei tubercoli dell'*Helianthus tuberosus*.

L' acido Tartrico si ottiene ordinariamente dal Bitartrato di potassa conte-

nulo nel sugo dell'uva, e che si precipita durante la fermentazione del vino a motivo della sua insolubilità nell'alcool. Allo stato bruto, questo sale si conosce col nome di *Gruma di botte* o di *Tartaro crudo*, ed è allora molto colorito; quando è purificato acquista il nome di *Cremor di tartaro*. Per ottenere l'acido Tartrico dal cremor di tartaro, si scioglie questo sale nell'acqua bollente, e si neutralizza con del carbonato di calce, che precipita la metà dell'acido tartrico allo stato di tartrato di calce insolubile; l'altra metà di quest' acido resta disciolta allo stato di tartrato neutro di potassa, e non può essere precipitata che dal cloruro di calcio. Si decompone inseguito il tartrato di calce con acido solforico, si filtra, e si fa cristallizzare l' acido tartrico. S' impiegano ordinariamente tre parti d'acido solforico del commercio per cinque di cremor di tartaro. Per eseguire convenientemente questa preparazione, si allunga l'acido solforico con sei o otto parti di acqua, e si fa bollire il liquido, per alcuni minuti, col tartrato di calce sempre umido. L' acido Tartrico è in tal maniera posto in libertà e resta disciolto.

Allorquando il miscuglio è completamente raffreddato, si filtra e si lava accuratamente il residuo; quindi si evaporano lentamente le soluzioni, onde precipitino ogni traccia di solfato di calce. Allora si concentrano fino a consistenza siropposa in caldaje di piombo, riscaldando in principio a fuoco nudo, e quindi a bagno maria. Abbandonate infine in un luogo caldo, forniscono dei cristalli d'acido Tartrico, i quali devono essere purificati con nuove cristallizzazioni dall'acido solforico che li accompagna.

L' Acido Tartrico cristallizza in prismi obliqui a base romba, terminati da delle sommità diedre e tronche sugli spigoli longitudinali, ovvero in prismi esagoni terminati da tre facce tronche, ma le due facce parallele sono in generale più sviluppate delle altre, in modo da dare ai cristalli l' apparenza di tavole. I cristalli sono incolori, trasparenti, inalterabili alla aria, inodori, di un sapore acidissimo, ma grato. Si sciolgono in una parte e mezzo d'acqua fredda, e più facilmente nella calda; sono pure solubili nell'alcool.

La soluzione acquosa allungata, si decompone alla lunga, ricuoprendosi di vegetazioni; la soluzione alcoolica si trasforma colla ebullizione in tartrato d'ossido d'etile monobasico.

Quando si scalda l'acido Tartrico cristallizzato, perde l' acqua e dà dei nuovi composti. Trattato ad un'alta temperatura con un' eccesso d'alcali caustico, si converte intieramente in acetato ed ossalato a base alcalina. Infatti, un equivalente d' acido Tartrico cristallizzato, contiene gli elementi d'un equivalente d'acido acetico idrato e di due d'acido ossalico idrato.

1 eq. d'acido Acetico idrato $=C^4H^4O^4$
2 eq. d'acido Ossalico . $=C^4\ O^6,2HO$

1 eq. d'acido Tartrico $=C^8H^4O^{10},2HO$

I Perossidi trasformano l'acido Tartrico in acido formico, acido carbonico, e tartrato a base di protossido. Le formole degli acidi formico e Tartrico hanno fra loro un certo rapporto. Se si ammette che $C^2H$ sia il radicale dell'acido formico, la composizione dell' acido Tartrico può essere espressa dalla formola $2C^2H,O^5$, mentre quella dell'acido formico da $C^2H,O^3$.

La soluzione acquosa d' acido Tartrico non s'intorbida coi cloruri di bario o di calcio, ma produce un precipitato bianco nell'acqua di calce, nell'acqua di barite e nell' acetato di piombo. L'acido Tartrico può servire a riconoscere la potassa. Esso precipita questa base allo stato di bitartrato appena solubile nell'acqua, il quale si scioglie istantaneamente nell'acido cloridrico. L' aggiunta dell' acido Tartrico a certi sali metallici impedisce che i loro ossidi sieno precipitati dagli alcali.

**Tartrati.** — I Tartrati sono acidi o neutri, secondo che uno o due equivalenti d'acqua dell'acido tartrico sono rimpiazzati da un'ossido metallico. Quando i due equivalenti d' ossido metallico sono diversi, il Tartrato dicesi *doppio*.

Fra i Tartrati doppj, rimarchevole per la sua composizione è il Tartrato d'ossido d' antimonio e di potassa, detto comunemente *Tartaro stibiato*, o *Emetico*. Infatti, l'acido tartrico, essendo un acido bibasico, esige per formare un sal neutro, o un equivalente di base contenente due equivalenti di ossigeno, ovvero due equivalenti di base contenenti insieme due equiv. di ossigeno. Ma l' Emetico diseccato a 100°

$(KO,Sb^2O^3,\overline{T})$ contiene per un equiv. d'acido, due basi, che contengono insieme quattro equivalenti di ossigeno, cioè a dire due equivalenti di più che nei Tartrati neutri.

Alcuni chimici hanno considerato l'Emetico come un sal doppio, formato di Tartrato neutro di potassa e di Tartrato basico d'ossido d'antimonio

$$2KO,\overline{T}+2b^2O^3,\overline{T};$$

ma un sale basico della formola

$$2Sb^2O^3,\overline{T}$$

non può esistere. Infatti, i sali basici sono delle combinazioni di sali neutri con degli ossidi metallici, ossia delle combinazioni di acidi con degli ossidi metallici, nelle quali l'acqua d'idratazione è rimpiazzata da un maggior numero d'equivalenti d'ossido metallico, aventi ciascuno un'equiv. d'ossigeno, come l'acqua medesima.

L'Emetico è dunque un composto che non può far parte della classe dei sali.

Esistono in chimica alcuni altri composti della stessa natura, costituiti dalla combinazione degli acidi cogli ossidi metallici la composizione dei quali non corrisponde a quella dell'acqua, come i perossidi di cromo, di ferro ec. ec.

Alcuni acidi minerali funzionano a guisa di questi ossidi. Tali sono l'acido arsenioso e l'acido borico. Malaguti ha descritto recentemente dei composti simili ottenuti coll'ossido di cromo e gli acidi tartrico, citrico, ossalico ec.

Alcuni chimici hanno proposto di fare di questi corpi una classe a parte, e di distinguerli col nome di *Emetici*. In questi composti, i metalli che vi esistono allo stato d'ossido superiore, come il cromo, l'antimonio, il ferro, l'arsenico, non si rimpiazzano fra loro; mentre gli altri metalli, gli ossidi dei quali hanno una composizione simile a quella dell'acqua vi si rimpiazzano per via diretta. Così, quando alla soluzione di tartaro stibiato si aggiunge una soluzione di nitrato di piombo, o di argento, si ottengono dei precipitati che contengono gli stessi elementi del primo emetico, meno il potassio, che è rimpiazzato dal piombo o dall'argento.

$KO, Sb^2O^3, \overline{T}$=Tartaro stibiato
$AgO,Sb^2O^3, \overline{T}$=Precipitato ottenuto col nitrato d'argento
$PbO,Sb^2O^3, \overline{T}$=Precipitato ottenuto coi sali di piombo.

Gehrardt distingue i varj emetici coi nomi di *Tartro-emetico*, *Citro-emetico*, *Ossalo-emetico*, *Latte-emetico*, secondo che sono formati dagli acidi tartrico, citrico, ossalico o lattico.

I Tartrati secchi si decompongono col riscaldamento, spandendo un odore particolare simile a quello dello zucchero bruciato. L'Emetico secco scaldato a 200° perde, senza cambiare di colore, due equivalenti di acqua, formatisi a spese dello idrogeno dell'acido tartrico e dell'ossigeno del sesquiossido d'antimonio. A 300° l'Emetico prova la stessa decomposizione degli altri tartrati.

I Tartrati neutri solubili nell'acqua, divengono meno solubili per l'aggiunta dell'acido tartrico o di un'altro acido; I Tartrati poco o punto solubili acquistano invece una certa solubilità.

I Tartrati insolubili si distinguono da tutti gli altri sali, perchè si sciolgono perfettamente nella potassa caustica e nell'ammoniaca.

*Tartrato neutro d'ammoniaca* $=2AzH^4O,\overline{T}+2aq.$

*Tartrato acido d'ammoniaca* $=HO,AzH^4O,\overline{T}.$

*Tartrato acido di potassa* o *Cremor di Tartaro*$=HO,KO,\overline{T}.$

Questo sale si riscontra nel sugo dell'uva, ed in molto maggior dose quando essa non è anche giunta a maturità. Si deposita nella fermentazione del vino, e forma sulle pareti delle botti delle grosse incrostazioni dure, e più o meno colorite secondo la qualità del vino. Sono conosciute col nome di *Gruma di botte*.

La gruma di botte o tartaro crudo, si purifica dalla sostanza colorante che la imbratta per mezzo dell'argilla, del carbone o dell'albumina. Le soluzioni di que-

sta sostanza fatte a caldo abbandonano col riposo una certa quantità di tartrato acido di potassa, che viene a galleggiare alla superficie del liquido. È per questo motivo che ha ricevuto il nome di crema, o cremor di tartaro.

Il Tartrato acido di potassa, cristallizza in prismi obliqui a base romba, i cui angoli solidi sono troncati, e gli spigoli longitudinali rimpiazzati da due facce, ovvero in prismi a sei facce irregolari e terminate da una sommità diedra. È trasparente, assai duro, bianco, senza splendore, sgretola sotto i denti, e possiede un sapore acidetto. È inalterabile all'aria e arrossa il tornasole. È insolubile nell'alcool, poco solubile nell' acqua a freddo, solubile in 18 p. d'acqua bollente. È solubilissimo negli acidi minerali concentrati.

*Tartrato neutro di potassa* o *Tartaro solubile*$=2KO,\overline{T}$

*Tartrato di soda e di potassa* o *Sal di Seignette*$=KO,NaO,\overline{T}+10aq.$

*Tartrato di litina*$=LiO,HO,\overline{T}+3aq.$

*Tartrato di barite*$=2BaO,\overline{T}.$

*Tartr. acido di calce*$=CaO,HO,\overline{T}$

*Tartrato neutro di calce* $=2CaO,\overline{T}+8aq.$

*Tartrato di protossido di ferro* $=2FeO,\overline{T}.$

*Tartr. di protoss. di ferro e di potassa* $=FeO,KO,\overline{T}.$

*Tartr. neutro d'oss. d'antimonio e di potassa*$=KO,Sb^2O^3,2\overline{T}.$

## Emetici dell'acido tartrico

*Tartaro Stibiato*, o *Emetico antimonico potassico*$=KO,2Sb^2O^3,\overline{T}.$

Il miglior processo per ottenere questo composto è il seguente. Si triturano 3 p. d'ossido d'antimonio puro e 4 di cremor di tartaro, aggiungendovi una certa quantità di acqua per formare una specie di pasta del miscuglio. Si scalda questa pasta a 60° o 70°, avendo cura di rimpiazzare l'acqua che si evapora, finchè non si scurgono più le particelle dell'ossido di antimonio, e che una piccola parte del miscuglio, presa per saggio, non si scioglie completamente in 15 p. d'acqua fredda. Giunti a questo punto, vi si aggiungono sei o otto parti di acqua e si fa bollire il miscoglio per circa mezz'ora. Si filtra il liquido mentre è sempre caldo, e col raffreddamento si ottengono dei cristalli che si fanno nuovamente cristallizzare.

L Emetico cristallizza in prismi rettangolari, i cui spigoli terminali sono rimpiazzati da 4 facce di troncatura. I cristalli sono bianchi e risplendenti; all'aria divengono bianchi senza però disgregarsi; il loro sapore è prima dolciastro, quindi stittico e metallico.

L'Emetico preso alla dose di uno a quattro grani provoca il vomito; a dose più forte agisce come veleno.

L'Emetico arrossa il tornasole, si scioglie in 14 a 15 parti d'acqua fredda e in due di acqua bollente. Gli acidi nitrico, cloridrico, e solforico producono nella sua soluzione acquosa e concentrata dei precipitati contenenti del nitrato, dell' idroclorato e del solfato basico d' ossido di antimonio in combinazione col tartrato basico d' ossido di antimonio. Resta in soluzione del tartrato neutro d'ossido d'antimonio e di potassio. Gli alcali precipitano la soluzione concentrata di emetico. I sali terrosi, o quelli a base d'ossidi metallici propriamente detti precipitano dalla soluzione d'emetico delle combinazioni di tartrato di antimonio e di tartrati terrosi o metallici. L' idrogeno solforato gassoso vi produce un precipitato rosso, consistente in un miscuglio di solfuro di antimonio idrato e di tartrato acido di potassa.

*Emetico ferro-potassico* $=KO,Fe^2O^3,\overline{T}$

Questo composto è descritto nei trattati di chimica col nome di tartrato di perossido di ferro e di potassa. Si conosce comunemente coi nomi di *Tartaro marziale solubile*, e di *Marte solubile del Willis*. Costituisce le così dette palle di Nancy. Si prepara allo stato puro, scaldando il perossido di ferro idrato, precipitato di fresco, con del cremor di tartaro e dell'acqua, finchè la combinazione sia eseguita; bisogna evitare d' inalzare la temperatura al di sopra di 50° o 60°, poscia si evapora a secchezza.

*Emetico arsenico potassico.* $KO,AsO^3,\overline{T}$.

Il composto che l'acido arsenioso forma col tartrato acido di potassa è stato descritto da Mistcherlich, che ne ha pel primo riconosciuto l'analogia coll' emetico antimonico.

*Emetico borico potassico.* $=KO,BO^3,\overline{T}$. Per ottenerlo si tratta con acqua calda un miscuglio di 47 parti e $^1/_2$ di cremor di tartaro e 15 $^1/_2$ di acido borico cristallizzato, finchè tutto sia sciolto; quindi si evapora la soluzione a bagno maria fino a secchezza. È una massa bianca non cristallina, inalterabile all' aria, di sapore acido, solubile nella metà del suo peso d'acqua bollente e nei $^3/_4$ del suo peso d'acqua fredda, insolubile nell'alcool.

*Tartrato acido d'ossido d'etile o Acido Tartrovinico.* $=HO,AeO,\overline{T}$.

Questo sale si forma nel contatto dell' acido tartrico coll' alcool. La reazione accade anche a freddo, ma è più rapida a caldo.

Per prepararlo si scioglie una parte di acido tartrico cristallizzato in un egual peso di alcool, e si sottopone il miscuglio per varie ore ad una temperatura di 60° a 75°. Quando il liquido è raffreddato, si allunga con quattro volte il suo volume di acqua, e si neutralizza con del carbonato di barite. Si ottiene in tal modo del tartrato di barite e d' ossido d' etile, il quale decomposto coll'acido solforico allungato somministra l' acido Tartrovinico libero. Si ottiene cristallizzato in prismi allungati a base romba, evaporando la sua soluzione nel vuoto e su dell' acido solforico concentrato.

Ha un sapore acido dolciastro, attira avidamente l'umidità dell' aria, è solubilissimo nell'acqua e nell'alcool, insolubile nell'etere.

Tartrov. d'Ammoniaca. $=AzH^4O,AeO,\overline{T}$.
Tartrov. di Potassa . $=K\ O,AeO,\overline{T}$.
Tartrov. di Barite. . $=Ba\ O,AeO,\overline{T}$.

*Tartrato acido d'ossido di metile o Acido Tartro metilico.* $=HO,MeO,\overline{T}$.

Si ottiene, come l'acido tartrovinico, facendo agire l' acido tartrico sull' alcool metilico o spirito pirolegnoso.

I tartrati neutri a base d' ossido di etile e d' ossido di metile non si conoscono.

## *Derivati dell'Acido Tartrico.*

### Azione del calore sull'Acido Tartrico

L'Acido Tartrico cristallizzato comincia a fondersi fra 130° e 140°, somministrando un liquido limpido, che scaldato più forte bolle ed annerisce a 160°.

Col riscaldamento l'acido Tartrico perde in principio il quarto, quindi la metà, ed infine la totalità della sua acqua d'idratazione. Perdendone il quarto si trasforma in un nuovo acido detto *Tartralico*; ad una temperatura più alta fornisce l'acido *Tartrelico*. Infine, scaldato a 180°, si gonfia e fornisce una massa giallastra, spongiosa e splendente, insolubile nell'acqua fredda, la quale presenta la stessa composizione dell' acido tartrico contenuto nei tartrati secchi. Per rappresentare convenientemente le trasformazioni cui va soggetto l' acido Tartrico per l' azione del calore, bisogna raddoppiare la sua formola.

Allora si ha

$C^{16}H^8O^{20}$=Acido Tartrico anidro
$2HO,C^{16}H^8O^{20}$=Acido Tartrelico
$3HO,C^{16}H^8O^{20}$=Acido Tartralico
$4HO,C^{16}H^8O^{20}$=Ac. Tartrico cristallizzato

Quando si fanno bollire nell' acqua i tre acidi modificati, essi tornano rapidamente allo stato d'acido tartrico ordinario; onde Liebig suppone che altro non sieno che combinazioni in proporzioni differenti d'acido anidro e d'ac. cristallizzato, simili a quelle che l' acido borico e l' acido arsenioso possono produrre. Perciò rappresentando l'acido tartrico anidro colla formola $C^4H^2O^5$, gli acidi modificati saranno rappresentati dalle formole seguenti.

$2(C^4H^2O^5)+2HO$=Ac. Tartrico crist.
$3(C^4H^2O^5)+2HO$=Acido Tartralico
$4(C^4H^2O^5)+2HO$=Acido Tartrelico

Le modificazioni che l' acido Tartrico subisce colla fusione accadono egualmente se si tratta quest'acido con tre o quattro volte il suo volume di acido solforico;

al momento in cui i due acidi cominciano a decomporsi reciprocamente, la trasformazione dell' acido tartrico è compita. Se allora si neutralizza il liquido allungato di acqua con del carbonato di barite o di calce, resta disciolto del tartralato di barite o di calce.

**Acido tartralico.** Si ottiene facendo fondere l'acido tartrico a poco per volta, agitandolo continuamente, ed avendo cura di ritirarlo dal fuoco prima che cominci ad annerire.

Il residuo consiste in acido Tartralico idrato misto ad un poco d'acido tartrico. Se, dopo aver disciolto il miscuglio nell'acqua, si satura con del carbonato di barite, il tartrato di barite si precipita, mentre il Tartralato resta disciolto. Se allora si decompone quest' ultimo sale con acido solforico allungato, si ottiene una soluzione acquosa d'acido Tartralico idrato.

L'acido Tartralico forma una massa trasparente, incristallizzabile, deliquescente, e di sapore acido.

**Acido tartrelico.** Quest' acido si ottiene mantenendo lungamente in fusione l'acido tartralico, senza inalzare la temperatura. Costituisce una massa gialla meno deliquescente dell'acido precedente.

I sali alcalini degli acidi Tartralico e Tartrelico non sono cristallizzabili.

**Acido tartrico anidro.** Si prepara scaldando bruscamente 15 a 20 gr. d' acido tartrico in una capsula di porcellana. La sostanza si gonfia e sviluppa dei vapori acquosi; si mantiene per un certo tempo alla temperatura di 150° in un bagno d'olio. Dopo averla polverizzata, si lava convenientemente con acqua fredda e si dissecca nel vuoto.

È una polvere bianca, insolubile nell' acqua, nell' alcool e nell' etere. Ha un sapore leggiermente acido. Assorbe il gas ammoniaco, e sotto l'influenza dell'acqua si converte in acido tartrico cristallizzato.

**Acido pirotartrico liquido o piroracemico.**

Acido anidro $=C^6H^5O^5$

Acido idrato $=HO.C^6H^5O^5$.

Si ottiene colla distillazione secca dell'acido paratartrico o racemico. Per preparlo, si sottopone l'acido tartrico cristallizzato, in una storta tubulata e spaziosa, ad una temperatura di 200°, per mezzo di una lampada a spirito di vino. La massa entra in fusione, si gonfia bentosto considerevolmente, e traboccherebbe se non si avesse cura di agitarla di tempo in tempo per mezzo di una bacchetta di vetro, che s' introduce per la tubulatura della storta.

Dopo qualche tempo distilla un liquido acido e pesante, fornito ad un'alto grado dell' odore dell' aceto. Nello stesso tempo si sviluppa dell' acido carbonico. Quando il prodotto distillato comincia a colorirsi si cessa la distillazione. Il residuo della storta è allora siropposo e di color nero cupo, e continuato a scaldare produce dei gas infiammabili ed un olio empireumatico colorito.

Sottoponendo ad una nuova distillazione il prodotto distillato, si ottiene un miscuglio d'acido acetico e d'acido Pirotartrico.

L'acido Pirotartrico si ottiene allo stato puro, decomponendo il pirotartrato di piombo stemperato nell'acqua per mezzo di una corrente di gas idro-geno solforato; il liquido separato dal precipitato ed evaporato nel vuoto su dell'acido solforico, fornisce un siroppo denso, giallastro, e di sapore acido e amaro.

I Pirotartrati contengono un' equiv. di ossido metallico, che rimpiazza l'acqua d' idratazione dell' acido. Malaguti ha ottenuto l'etere pirotartrico, facendo passare una corrente d'acido cloridrico secco, in una soluzione d'una parte d'acido pirotartrico in due di alcool dolcemente riscaldato. Aggiungendo dell'acqua al prodotto, l'etere pirotartrico si deposita sotto la forma di un liquido incoloro e pesante.

**Acido pirotartrico solido** $=HO,C^6H^5O^5$.

Quest'acido si produce in piccola quantità nella distillazione dell'acido tartrico, e si ottiene esponendo ad un freddo molto intenso, l'ultima porzione del liquido distillato. In tal caso si separano dal liquido dei cristalli irregolari, che si purificano per mezzo del carbone animale, e ottengonsi in tal modo incolori e senza odore.

Si ottiene in molto maggior quantità colla distillazione secca del cremor di tartaro, concentrando coll'evaporazione il prodotto, finchè non comincia a cristallizzare, ed abbandonandolo allora all'evaporazione

Digitized by Google

spontanea. Per ottenere quello ancora che resta nelle acque madri, si trattano queste con acido nitrico fumante, onde distruggere l'olio empireumatico da cui sono imbrattate.

L'Acido Pirotartrico solido cristallizza in prismi obliqui a base romba, bianchi e di sapore acido, solubilissimi nell'acqua, nell'alcool e nell'etere. Si fonde fra 107° e 110°, ed entra in ebullizione verso 140° a 150°, e a questa temperatura si volatilizza. Scaldato sopra una lamina di platino si evapora senza residuo, distillato in una storta lascia un poco di carbone. Una soluzione concentrata di quest'acido non intorbida le soluzioni di calce, di barite e di stronziana. L'acetato di piombo mescolato con questo acido produce dopo un certo tempo degli aghi bianchi poco solubili di pirotartrato di piombo.

Paragonando fra loro le formole degli acidi pirotartrici solido e liquido, si osserva che il primo contiene un equival. di meno d'acido carbonico. Infatti

$C^5H^3O^5$=Acido Pirotartrico solido
$C\ \ O^2$=Acido Carbonico

$C^6H^3O^5$=Acido Pirotartrico liquido

Riguardo al modo col quale questi due acidi produconsi, sembra probabile che non derivino dall'acido tartrico cristallizzato, ma sivvero dall'acido tartrico anidro. Infatti due equiv. di questo contengono gli elementi di

| | |
|---|---|
| 1eq. d'acido Pirotartrico solido. | $=C^5H^3O^5$ |
| 1eq. d'acido Pirotartrico liquido. | $=C^6H^3O^5$ |
| 5eq. d'acido Carbonico. | $=C^5\ \ O^{10}$ |
| 2eq. d'Acqua. | $=\ \ H^2O^2$ |
| 2eq. d'acido Tartrico anidro | $=C^{16}H^8O^{20}$ |

**Acido paratartrico, racemico o uvico.** — Liebig assegna a questo acido disseccato a 100,° la formola

$$HO,C^4H^2O,^3$$

che rappresenta la metà degli elementi dell'acido tartrico.

L'Acido Paratartrico si distingue essenzialmente dall'acido tartrico per non formare un sale doppio di potassa e di soda analogo al sal di Seignette, lo che dimostra che è un acido monobasico. Fino ad ora non s'è ottenuto che come prodotto accessorio della preparazione dell'acido tartrico. Quando si evapora il liquido che rimane dopo la decomposizione del tartrato di calce coll'acido solforico, e si sottopone all'azione di un gran freddo, prima che i cristalli di acido tartrico si formino, se ne separano delle croste cristalline d'acido Paratartrico, che si purificano facilmente con delle ripetute cristallizzazioni.

Berzelius ha proposto il seguente metodo di preparazione.

Si neutralizza il cremor di tartaro ordinario con del carbonato di soda, e si fa cristallizzare il prodotto; dopo che il sal di Seignette s'è depositato, si trattano le acque madri con del cloruro di calcio. Il precipitato che se ne ottiene consiste in un miscuglio di tartrato e di paratartrato di calce. Si raccoglie questo precipitato, e si decompone con acido solforico. Concentrando il liquido, l'acido Paratartrico, come molto meno solubile dell'acido tartrico cristallizza il primo.

L'Acido Paratartrico cristallizza in prismi obliqui a base romba, efflorescenti all'aria. È un'acido più energico dell'acido tartrico, giacchè decompone il nitrato e il solfato di calce, e il cloruro di calcio, impadronendosi della calce. Il Paratartrato di calce formatosi in tal guisa si scioglie nell'acido cloridrico, ed è Precipitato dalla ammoniaca.

La scoperta dell'acido paratartrico, suggerì a Berzelius le sue prime idee sulla isomeria dei corpi.

**Paratartrati.** = Questi sali sono identici per la loro composizione ai tartrati, ma ne sono stati studiati pochissimi. L'emetico dell'acido Paratartrico presenta gli stessi caratteri di quello dell'acido tartrico, ma ne differisce per la forma cristallina. Cogli ossidi di etile e di metile, l'acido paratartrico forma dei sali acidi, che unendosi ad un'equiv. di base me-

talitica costituiscono i così detti *Paratartrovinati* analoghi ai *Tartrovinati*.

Secondo le osservazioni di Fremy, lo acido Paratartrico cristallizzato perde dell'acqua col riscaldamento, e produce due nuovi acidi, la composizione dei quali corrisponde a quella degli acidi tartralico e tartrelico. Ad una temperatura più alta, fornisce un corpo dotato delle stesse proprietà dell' acido tartrico anidro. Colla distillazione secca somministra i due acidi pirogenici dell' acido tartrico.

### Azione dell' ammoniaca sull' acido Tartrico anidro.

**Acido Tartramico.** $=2C^{16}H^{8}O^{19},Azll^{2}$, — Quest' acido è stato ottenuto da Laurent umettando dell'acido tartrico anidro con un po'd'alcool, e quindi esponendolo all'azione del gas ammoniaco. Quando l'acido è saturo, si hanno due strati di liquido, il superiore dei quali è dell'alcool e l' inferiore dei Tartramato di ammoniaca corrispondente al cantamato della stessa base. Questo sale cristallizza confusamente; è insolubile nell'alcool, ma solubilissimo nell'acqua.

Laurent non è anche giunto a separarne l'acido Tartramico perfettamente puro.

**Acido malico.** $=2HO,C^{8}H^{4}O^{8}$. — Quest' acido è assai sparso in natura; si riscontra nel sugo delle mele e di varj altri frutti. Scheele lo scuoprì nelle mele, e Donavan l'osservò nei frutti del sorbo (Sorbus aucuparia), ed avendolo considerato come un acido particolare gli diè il nome d'acido Sorbico; ma Braconnot ne dimostrò l'identità coll' acido Malico delle mele.

Si prepara col sugo dei rammentati frutti, trattandolo, dopo averlo filtrato, con acqua di calce chiara, finchè il miscuglio cominci a cambiar di colore. Un'eccesso di calce comunica al liquido un color verde cupo, e il liquido deve avere una leggiera reazione acida per conservare il suo color bruno. Quando si fa bollire, si precipita una grande quantità di malato di calce neutro, che si raccoglie su di un filtro.

Quando questo deposito si è operato, aggiungendo una nuova quantità di acqua di calce, colla stessa precauzione, si ottiene nuova dose di malato di calce. Si lava a freddo questo sale, e s' introduce mentre è sempre umido in un miscuglio bollente d'una parte d'acido nitrico e dieci di acqua, onde sciogliere. La soluzione concentrata, deposita col raffreddamento, una crosta di piccoli cristalli di malato acido di calce.

Quando si aggiunge dell'acetato di piombo al malato acido di calce purificato e disciolto, si forma un' abbondante precipitato bianco, fioccoso, che contiene della calce, ma che posto in macerazione a un dolce calore con un'eccesso di acetato di piombo, abbandona questa base, e fornisce degli aghi prismatici, che partono da un centro comune, dotati di splendore setaceo, i quali consistono in malato di piombo a sei equivalenti di acqua di cristallizzazione. L'acido libero si ottiene decomponendo questo malato con acido solforico, o con una corrente d'idrogeno solforato. Si separa il solfuro di piombo colla filtrazione, si evapora il liquido a fuoco nudo, e quindi a bagno maria, fino a consistenza di sciroppo. L'acido Malico idrato si separa allora dalla soluzione sotto la forma di croste granulose confusamente cristallizzate e deliquescenti. La sua soluzione è acidissima e riduce i sali d'oro. L'acido disseccato si scioglie intieramente nell'alcool; l'acido cristallizzato si fonde a 130° o a 140° C, ma quando si mantiene per qualche tempo a questa temperatura, vi si formano alcune lamine cristalline, la quantità delle quali aumenta a poco a poco. Sono queste costituite da un nuovo acido detto *Fumarico*.

Colla distillazione secca, l'acido Malico somministra dell'acqua ed un'acido volatile cristallizzabile, che Pelouze ha chiamato *Acido Maleico*.

L' acido nitrico trasforma l' acido Malico in acido ossalico, ma se l' acido nitrico è molto concentrato si ottengono ancora dei cristalli d'acido fumarico.

L' acido solforico concentrato lo decompone a caldo, sviluppando un gas infiammabile, ed un liquido di sapore morzicante.

**Malati.** — L' Acido Malico forma contemporaneamente dei sali acidi e dei sali neutri colla magnesia, la calce, la soda, la potassa, l'ossido di zinco ed il protossido di manganese.

L'acqua costituisce il secondo equivalente di base nei sali acidi. Il Malato di ammoniaca è un sale acido. I Malati di barite, di protossido di ferro, di piombo e d'argento sono neutri. I Malati a base di soda, di potassa e d'ammoniaca formano coi Malati metallici insolubili delle combinazioni doppie, che si sciolgono negli alcali caustici come i tartrati corrispondenti. Così la presenza dell'acido malico in una soluzione di rame o di ferro impedisce agli ossidi di questi metalli d'essere precipitati dagli alcali.

L'acqua di calce neutralizzata dall'acido malico resta limpida, sia a caldo che a freddo; colla evaporazione della soluzione concentrata si separa del malato di cal e allo stato cristallino, che si ridisciogliè nell'acqua bollente. Questa proprietà basta a distinguere l'acido malico dagli acidi ossalico, tartrico, racemico e citrico.

*Quadro della composizione dei principali Malati.*

| | |
|---|---|
| Malato acido d'ammoniaca. . | $=HO,AzH^4O,\overline{M}$. |
| Malato di barite . . . . . | $=2BaO,\overline{M}+4aq$. |
| Malato neutro di calce . . . | $=2CaO,\overline{M}$. |
| Malato acido di calce . . . | $=HO,CaO,\overline{M}+6aq$. |
| Malato neutro di magnesia. . | $=2MgO,\overline{M}+10aq$. |
| Malato acido di magnesia . . | $=HO,MgO,\overline{M}+3aq$. |
| Malato di piombo. . . . . | $=2PbO,\overline{M}+6aq$. |
| Malato neutro di zinco . . . | $=2ZnO,\overline{M}+6aq$. |
| Malato acido di zinco . . . | $=HO\ ZnO,\overline{M}+3aq$. |
| Malato d'argento . . . . . | $=2AgO,\overline{M}$. |

## *Derivati dell'Acido Malico*

**Acido maleico.** $=2HO,C^8H^2O^6$. — Quest'acido, di cui abbiamo già accennato l'origine, fu scoperto da Pelouze nella distillazione secca dell'acido malico.

Si ottiene esponendo l'acido malico in una piccola storta, che si riempie fino al tre quarti, all'azione di un fuoco vivissimo.

In principio distilla dell'acqua, e quindi l'acido Maleico. Ad una certa epoca della distillazione, il residuo bollente della storta s'intorbida e prende una consistenza densa e viscosa. Se allora si toglie il fuoco, la distillazione continua ancora qualche tempo, ma bentosto il residuo si rappiglia in una massa cristallina e secca, che consiste in acido fumarico. La quantità d'acido Maleico che ottiensi in questa operazione è tanto più considerevole, quanto più si attiva la distillazione. L'acido Maleico non appena distillato, si scioglie quasi sempre nell'acqua che accompagna la sua produzione e che passa nel recipiente, ma coll'evaporazione a bagno maria cristallizza allo stato di purità.

L'Acido Maleico cristallizza in lamine incolore e trasparenti o in prismi a base romba. È solubilissimo nell'acqua, nell'alcool e nell'etere; la sua soluzione è acida e di sapore nauseabondo e leggiermente metallico.

L'Acido Maleico fu un tempo confuso cogli acidi equiselico ed aconitico, coi quali ha molta somiglianza, ma questi ne differiscono per non somministrare acido fumarico colla distillazione.

La composizione dell'acido Maleico non differisce da quella dell'acido malico che per due equivalenti di acqua di meno, e ciò ne spiega perfettamente la formazione.

**Maleati.** — L'Acido Maleico è bibasico come l'acido malico. I Maleati alcalini sono solubilissimi nell'acqua e cristallizzano difficilmente.

**Acido fumarico.** $=HO,C^8HO^3$. — Quest'acido fu ottenuto la prima volta da Lassaigne, come prodotto della distillazione secca dell'acido malico. Winkler l'ha poi riscontrato nel sugo della *Fumaria officinalis*, e Schoedler nel lichene Islandico. Infine Demercay ha dimostrato

la identità dell' acido della fumaria con quello che si produce nella distillazione dell'acido malico.

Abbiamo già indicato in qual modo l'acido malico si trasforma in acido Fumarico. Anche i malati alcalini esposti ad un' alta temperatura somministrano quest'acido.

Per estrarre l' acido Fumarico dalla fumaria, si fa bollire il sugo di questa pianta, e dopo averlo passato per filtro si precipita per mezzo dell'acetato di piombo. Si forma in questa guisa del fumarato di piombo, che si decompone coll'idrogeno solforato.

Quando si lascia in digestione per varj giorni del lichene d'Islanda con del latte di calce, si ottiene un liquido che contiene pure dell'acido Fumarico. Si spreme prima il miscuglio, e dopo avere evaporato a metà il liquido alcalino, si acidula leggiermente con acido acetico, e vi si aggiunge dell'acetato di piombo basico finchè il precipitato rosso bruno che si forma in principio, e che altro non è che la sostanza colorante del lichene, non comincia ad imbiancarsi. Durante questa operazione bisogna mantenere il liquido in ebullizione. Si versa in seguito il miscuglio su di un filtro. Col raffreddamento, il liquido filtrato deposita del fumarato di piombo cristallizzato in aghi risplendenti, bianchi, o leggiermente scuri. Si stemprano questi cristalli nell' acqua bollente, dopo averli polverizzati, e si decompongono con una corrente d' idrogeno solforato. L'acido Fumarico che ottiensi in questa guisa è colorito, ma si purifica sciogliendone i cristalli nell' acido nitrico e abbandonando nuovamente il liquido alla cristallizzazione.

L' acido Fumarico cristallizza in laminette sottilissime, micacee ed incolore, solubili in 200 parti di acqua fredda. La sua solubilità è più grande nell'acqua calda e nell' alcool. È pure solubile senza alterarsi nell'acido nitrico bollente.

L' acido Fumarico riscaldato all'aria libera su di una spatola, si sublima intieramente senza lasciare il minimo residuo; quando si distilla in una storta si decompone in gran parte.

**Fumarati** — L'acido Fumarico forma colla soda e la potassa dei sali solubilissimi e cristallizzabili. I Fumarati di calce, di barite e di stronziana sono poco solubili. Hagen ha ottenuto il Fumarato d'ossido d'etile, o Etere fumarico, saturando con gas acido cloridrico una soluzione di acido fumarico nell' alcool, e distillando a secchezza. I primi prodotti consistono in acido cloridrico ed alcool; l' etere distilla alla fine e sotto la forma di un liquido più pesante dell' acqua. È di odore leggiermente aromatico. Abbandonando a se stesso alla temperatura ordinaria un miscuglio d' etere fumarico e di ammoniaca acquosa, l' etere si trasforma a poco a poco in una polvere amorfa dotata di un grande splendore, insolubile nell' acqua fredda e nell' alcool. Costituisce il

**Fumaramide.** $C^4HO^4,AzH^3=$

**Acido chinico** $=HO,C^{14}H^{11}O^{11}$ — acido cristallizzato. — È stato scoperto da Hoffmann nel 1790. Esiste allo stato di chinato di calce nelle varie specie di china. Per prepararlo si fa bollire la scorza di china nell'acqua acidulata con acido cloridrico o con acido solforico; in tal modo il chinato di calce si scioglie insieme agli alcali della china, e resta disciolto nel liquido anche dopo la precipitazione di questi con un eccesso di calce, di modo che se si evapora la soluzione a consistenza sciropposa, e si abbandona al riposo, esso si deposita cristallizzato. Questo sale non essendo solubile nell'alcool, può essere separato per mezzo di questo veicolo dal cloruro di calcio e dalle sostanze coloranti che lo imbrattano. Infine si termina di depurarlo per mezzo del carbone animale e di ripetute cristallizzazioni. Ottenuto in tal modo il chinato di calce puro, se ne prendono sei parti e mezzo, si fanno bollire in un miscuglio di sei parti di acido solforico concentrato e dieci di acqua, quindi si decanta il liquido che sovrasta al solfato di calce formatosi, e vi si aggiunge dell'alcool, onde precipitare il solfato che resta disciolto. Si evapora infine ad un calor moderato la soluzione limpida fino a consistenza di sciroppo, e si abbandona a se stessa. L'acido Chinico cristallizza allora in cristalli assai voluminosi, che derivano da un prisma a base romba. Sono incolori e trasparenti, somigliano moltissimo all' acido tartrico, e non si alterano all'aria.

L'acido Chinico si scioglie in due parti d'acqua bollente, ed è pure solubilissimo nell' alcool.

**Chinati** — L'acido Chinico differisce

da tutti gli altri acidi organici per la costituzione dei suoi sali. Il Chinato di piombo e il Chinato di rame appartengono ad una serie in cui l'acido è bibasico e presenta la composizione $C^7H^4O^4$. Nel Chinato di piombo i due equivalenti di acqua d'idratazione dell'acido chinico sono rimpiazzati da due equiv. d'ossido di piombo ($2PbO,C^7H^4O^4$). Il Chinato di rame ha la formola seguente $HO,CuO,C^7H^4O^4$.

I Chinati di calce e d'argento presentano un rapporto diverso fra l'acido e la base. Ad ogni equivalente di questa corrisponde un equivalente d'acido della formola $C^{14}H^{11}O^{11}$.

Chinato di calce $=CaO,C^{14}H^{11}O^{11}$
Chinato d'argento$=AgO,C^{14}H^{11}O^{11}$

Liebig suppone, che nei Chinati di piombo e di rame l'acido chinico abbia subito una certa alterazione, paragonabile a quella che gli acidi metafosforico e pirofosforico subiscono sotto l'influenza simultanea del calore e di un'eccesso di base.

Il **Chinoile** è un prodotto della calcinazione d'un Chinato ad una bassa temperatura, ovvero dell'azione del perossido di manganese e dell'acido solforico sull'acido chinico cristallizzato. È una sostanza neutra, che cristallizza in aghi di un bel giallo d'oro splendente, volatili a 100°. La sua composizione non è stata ancora studiata.

**Acido igasurico o stricnico.** — Quest'acido fu scoperto da Pelletier e Caventou nei semi di varie specie di *Strychnos*, come p. es. nella noce vomica e nella fava di S. Ignazio. Vi esiste combinato ad una base organica, che studieremo insegnito, detta *Stricnina*. (Igasurato di Stricnina.)

Quest'acido è stato poco studiato, nè per anco si conosce la sua composizione elementare. Per procurarselo si fa digerire nell'etere la raspatura dei semi sopra rammentati (1), quindi nell'alcool e si evapora la soluzione alcoolica; si aggiunge dell'acqua al residuo, si filtra e si fa digerire il liquido con della magnesia caustica. Si forma uno Stricnato sensibilmente insolubile a freddo. Si lava con acqua fredda, e dopo averlo disseccato gli si toglie la stricnina con dell'alcool bollente. Infine si scioglie l'Igasurato di magnesia in una grande quantità d'acqua bollente, si filtra prontamente, si mescola la soluzione con dell'acetato di piombo, e si tratta lo stricnato di piombo che s'è precipitato con idrogeno solforato. La soluzione d'acido stricnico che ottiensi con questo mezzo fornisce coll'evaporazione un sciroppo bruno, da cui l'acido si separa in grani duri e cristallini.

L'acido Igasurico è dotato di sapore stittico ed acido, è solubile nell'acqua e nell'alcool. Si unisce alle basi alcaline e terrose formando dei sali solubili nell'acqua e nell'alcool. La sua combinazione ammoniacale precipita in verdastro i sali di rame, e per questa proprietà s'accosta all'acido meconico, ma ne differisce essenzialmente, perchè mentre questo colora in rosso cupo i sali di ferro, esso non ne altera minimamente il colore.

Vi sono varj altri acidi organici che come il precedente sono stati imperfettamente studiati; perciò le loro proprietà, in gran parte oscure, non offrono che poca importanza. Tali sono.

**L'acido chelidonico** scoperto da Probst nelle foglie e nelle radici del *Chelidonium Majus*.

**L'acido fungico**, che Braconnot ha riscontrato in varj funghi del genere *Boletus*.

**L'acido cramerico** estratto da Peschier dalla radice della Ratania, (*Krameria triandria*) rimarcabile per la straordinaria proprietà, che Berzelius stesso ha constatato, di togliere la barite all'acido solforico.

**L'acido caincico** estratto da Pelletier e Caventou dalla radice di cainca. (*Chiococca racemosa*)

**L'acido morico** scoperto da Klaproth nella scorza del *Morus alba*.

**L'acido solanico**, il quale secondo Peschier si riscontra in tutte le Solanacee.

**L'acido tabacico** ottenuto da Barral, facendo cristallizzare il suge depurato

(1) La digestione nell'etere ha per iscopo di spogliare la sostanza dei semi di Noce vomica dall'olio concreto che contiene.

e concentrato del tabacco. Secondo Barral la composizione di quest'acido può essere espressa dalla formola $HO, C^{2}H^{3} O^{3}$.

**L'ACIDO ANGELICO** estratto da Buchner dalla radice di *Angelica archangelica*.

**L'ACIDO LECANORICO** trovato da Schunk in varj Licheni del genere *Lecanora*. Le analisi di Schunk, confermate da quelle di Bochleder e Heleit assegnano a quest'acido la formola $HO,C^{16}H^{14}O^{8}$.

**L'ACIDO CETRARICO**, che è la sostanza amara del Lichene Islandico, è considerato da Schnedermann e Kopp come un vero acido capace di formare delle combinazioni saline.

**L'ACIDO LICHESTERICO**, che esiste insieme al precedente nel Lichene Islandico.

La storia di questi varj acidi e il modo di loro preparazione possono riscontrarsi nei varj giornali scentifici periodici.

## ORDINE II.

## Principj immediati acidi azotati

Quest'ordine, nello stato attuale della scienza, non comprende che una sola specie, cioè

l'**ACIDO MIRONICO**. = Quest'acido esiste nei semi di senapa nera, allo stato di Mironato di potassa.

Il Mironato di potassa si estrae nel modo seguente. Si riducono in polvere i semi di senapa nera, e dopo averli disseccati a 100° si sottopungono alla pressa, onde estrarne l'olio grasso, quindi si trattano a caldo con alcool, onde coagulare un principio particolare albuminoide che contengono e che agisce come fermento, (la mirosina); quindi si spremono di nuovo, e si trattano coll'acqua fredda o tiepida. La soluzione acquosa essendo evaporata fornisce un'estratto, al quale si aggiunge un po' d'alcool debole per precipitare alcune sustanze mucillagginose; infine si evapora a cristallizzazione.

Il Mironato di potassa cristallizza facilmente in cristalli trasparenti, spesso assai grossi, è inalterabile all'aria, insolubile nell'alcool assoluto, solubilissimo nell'acqua. Trattato coll'acido tartrico, l'acido Mironico è posto in libertà e resta disciolto nell'acqua. La sua soluzione acquosa fornisce colla concentrazione una massa sciropposa, amara, acida, non cristallizzabile e inodora. La sua soluzione si decompone alla lunga colla ebullizione, sviluppando dell'idrogeno solforato, lo che dimostra che lo zolfo fa parte della composizione dell'acido Mironico.

I Mironati di soda, d'ammoniaca e di barite sono pure cristallizzabili. La soluzione del Mironato di potassa non è precipitata dal nitrato d'argento, dal nitrato di barite, dall'acetato di piombo, dal sublimato corrosivo ec ec (Bussy.)

La composizione dei Mironati non è anche nota.

La proprietà più rimarchevole dell'acido Mironico, è quella di decomporsi sotto l'influenza dell'acqua e di un particolar fermento, che lo accompagna nella senapa nera (la mirosina), dando origine ad un olio volatile azotato e solforato, conosciuto comunemente col nome di Essenza di senapa nera.

L'Acido Mironico non essendo stato ancora analizzato, non si sa in virtù di qual reazione l'essenza di senapa nera ha origine, ma è probabile che l'acido Mironico si decomponga in un'altro acido, come p. es. l'acido formico o l'acido acetico, e che l'essenza si formi col resto dei suoi elementi.

Che ciò ne sia, è provato dalle esperienze di Bussy, Boutron, Fremy e Simon che l'essenza di senapa nera non esiste già formata nei semi di senapa, ma che è il risultato della decomposizione dell'acido Mironico sotto l'influenza dell'acqua e della mirosina. Questa singolare reazione ha molta analogia con quella che si produce in simili circostanze sulle mandorle amare, e che dà origine all'essenza di mandorle amare.

Digitized by Google

## *Derivati dell' acido Mironico.*

**Essenza di senapa nera.** = $C^8H^5AzS^2$. — Quest'essenza si produce in grande quantità, distillando sull'acqua i semi di senapa nera, dopo averli polverizzati.

Con una forte disseccazione, come anche per l'azione dell'alcool o degli acidi, la farina di senapa non sviluppa più l'olio essenziale, atteso che la mirosina è resa inattiva.

Le foglie di *Cochlearia* producono parimente la stessa essenza colla distillazione sull'acqua, e la mirosina che contengono perde egualmente la sua efficacia colla disseccazione. Ma esse forniscono di nuovo l'essenza, quando dopo averle disseccate, si distillano con un miscuglio di acqua e di senapa bianca (Simon) Ciò è dovuto alla presenza della mirosina nei semi di senapa bianca (1).

L'olio essenziale che ottiensi distillando la così detta Barbaforte, ossia la radice della *Cochlearia Armoracea*, sull'acqua presenta tutti i caratteri dell'essenza di senapa.

La barbaforte contiene questa essenza già formata, giacchè quando si schiaccia o si spezza si sente l'odore caratteristico della essenza di senapa; d'altronde la barbaforte contiene molta umidità e nessun olio grasso, di modo che se vi si formasse un corpo analogo al mironato di potassa potrebbe immediatamente trasformarsi in essenza.

La radice dell'*Erysinum Alliara* produce l'Essenza di Senapa colla distillazione sull'acqua, ma le foglie di questa pianta contengono dell'essenza d'aglio già formata.

L'Essenza di Senapa è un liquido incoloro, di un'odore molto acre, che irrita gli organi della vista e dell'odorato, ha un peso specifico di 1,015, bolle a +48, la densità del suo vapore è di 3 54. Si scioglie facilmente nell'alcool e nell'etere; aggiungendo dell'acqua alle sue soluzioni, l'essenza se ne separa. Si combina al cloro sviluppando dell'acido Cloridrico. Scioglie lo zolfo ed il fosforo, che cristallizzano se si abbandona la soluzione all'evaporazione spontanea. Scaldata a 120° con un miscuglio calcinato e polverizzato di calce caustica e idrato di soda, sviluppa dell'essenza d'aglio ossigenata, o ossido di agliene, e lascia un residuo di solfocianuro di sodio. Questa rimarchevole reazione, proiotta recentemente da Wertheim, può essere espressa colla equazione seguente.

| | | |
|---|---|---|
| Essenza di Senapa. = $C^8AzH^5S^2$ | | $C^2AzS^2Na$ = Solfocianuro di Sodio |
| Soda = NaO | | $C^6$ $H^5O$ = Ossido di Agliene |
| | $C^8AzH^5S^2NaO$ | $C^8AzS^2H^5NaO$ |

Essa dimostra che l'essenza di Senapa è un Solfocianuro di Agliene. Infatti.

$C^2AzS^2$ = Solfocianogeno
$C^6$ $H^5$ = Aglienê

$C^8AzH^5S^2$ Essenza di Senapa

Se invece del miscuglio delle due basi causlìche si fa uso del solfuro di potassio, in luogo dell'ossido si ottiene del solfuro di agliene.

L'acido nitrico posto in contatto dell'essenza di senapa produce un considerevole inalzamento di temperatura; si sviluppano dei vapori nitrosi, il miscuglio si colorisce di verde, poi di giallo, e sempre più addensandosi finisce per formare una massa spongiosa, insolubile nell'acqua e nell'alcool, poco solubile nell'etere, solubile nella potassa, da cui è precipitata dagli acidi, e che Loewig ha chiamato *Resina Nitrosinapica*. Spingendo al suo massimo l'azione dell'acido nitrico sull'Essenza di Senapa, ne resulta dell'acido solforico, dell'acido ossalico, ed un'acido incristallizzabile, solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool e nell'etere.

**Sinapolina.** = $C^{14}H^{12}Az^2O^2$. — Questa sostanza è il prodotto della dissolforazione

(1) I semi di senapa bianca non contengono l'acido Mironico, giacchè distillati sull'acqua non producono mai alcuna essenza.

dell' Essenza di Senapa per mezzo dell'ossido di piombo idrato. Quest' ossido metallico decompone l'essenza in Sinapolina ed in solfuro di carbono. Infatti.

$$2(C^8H^5AzS^2)+2HO=C^{16}H^{10}Az^2O^4+2CS^2$$

2 eq. di Es. Sinapolina.

Il solfuro di carbono in contatto dello ossido di piombo produce del solfuro di piombo e dell' acido carbonico.

Per ottenere la Sinapolina, si riscalda un miscuglio di Essenza di Senapa e ossido di piombo recentemente precipitato. Se si distilla, passa un liquido ammoniacale, ed il residuo consiste in Sinapolina cristallizzata e solfuro di piombo.

La Sinapolina cristallizza nell' acqua in laminette risplendenti, grasse al tatto e fusibili alla temperatura dell' acqua bollente. Scaldata a 100° non perde di peso, ma ad una temperatura più alta, si decompone volatilizzandosi in parte.

La Sinapolina possiede tutte le proprietà di un vero alcaloide; la sua soluzione acquosa è dotata di reazioni alcaline. Si scioglie facilmente nell' acido acetico o nell' acido solforico. La sua soluzione in questi acidi è precipitata dall'ammoniaca. Assorbe l' acido idroclorico, riscaldandosi considerevolmente e fondendosi; il composto che ne resulta spande dei vapori idroclorici all'aria umida e si decompone coll' acqua. Le sue soluzioni sono precipitate dai bicloruri di mercurio e di platino.

**Tiosinamina.**=$C^8H^8Az^2S^2$.— L' Essenza di Senapa ha la proprietà di assorbire il gas ammoniaco, e di formare seco lui un composto cristallizzato, da cui non si può più separare l' ammoniaca. Questo composto è la Tiosinamina. Essa producesi ancora per l'azione dell'ammoniaca liquida. Si prepara ponendo in un vaso smerigliato l'essenza di Senapa o di Barbaforte, in contatto di un' eccesso di ammoniaca liquida. Dopo alcuni giorni, l'olio è completamente sparito, e in sua vece trovasi una bella massa di Tiosinamina cristallizzata. I cristalli sciolti nuovamente nell' acqua e trattati col carbone animale si scolorano perfettamente, e si depositano di nuovo coll'evaporazione e il raffreddamento. Sono di un bianco risplendente, non hanno odore, sono fusibili a 70° e di sapore amaro, hanno la forma di prismi a base romba. Si sciolgono nell' acqua, nell' alcool e nell'etere; la loro soluzione è neutra.

Scaldati verso 200°, si decompongono sviluppando un vapore molto alcalino che si condensa in una sostanza oleosa, e lasciano un residuo carbonoso.

La Tiosinamina è pure un'alcaloide. La sua soluzione acquosa concentrata, come quella degli altri alcaloidi è precipitata in bianco dai deutosali di mercurio, in grigio dai protonitrato di questo metallo, in bruno giallastro dai percloruro d'oro ec. ec.

Cogli acidi solforico, nitrico, ossalico ed acetico non forma dei sali cristallizzati.

Triturata coll' ossido di mercurio o di piombo recentemente precipitato, si decompone in Sinamina e in idrogeno solforato.

**Sinamina**=$C^8H^6Az^2$.—Questa sostanza è il prodotto della dissolforazione della Tiosinamina, per mezzo dell' ossido di piombo o di mercurio.

Will raccomanda di prepararla nel modo seguente.

Si tritura la Tiosinamina solida con dell' ossido di piombo idrato, recentemente precipitato e lavato, o si scalda il miscuglio a bagno maria, finchè non sviluppa più traccia di umidità. Allora si tratta la massa, prima con acqua e quindi con alcool, e si evaporano i liquidi a bagno maria. Quando la soluzione ha acquistato una certa consistenza, si abbandona al riposo, e dopo alcuni mesi deposita dei cristalli duri e risplendenti di Sinamina.

Questi cristalli riscaldati a 100° si fondono e perdono 9, 5 p. °/₀ di acqua. La Sinamina è un alcaloide come i due precedenti derivati dell' essenza di Senapa; possiede una reazione decisamente alcalina, è inodora, ma di sapore amarissimo. Precipita i sali di biossido di rame, di perossido di ferro, il nitrato di piombo, il nitrato d' argento, e decompone i sali ammoniacali scacciandone l' ammoniaca.

Scaldata a 160°, si decompone sviluppando dell' ammoniaca.

## SEZIONE III.

### PRINCIPJ IMMEDIATI BASICI

I principj immediati organici che fanno le funzioni di basi sono conosciuti col nome di *Alcaloidi* o di *Alcali organici*. Contengono tutti fra i loro elementi l'azoto, e si uniscono agli acidi formando dei sali. Questi composti si distinguono essenzialmente dalle basi non azotate, come l'ossido di etile e l'ossido di metile, in ciò, che gli acidi contenuti nelle loro combinazioni saline possono essere spostati per doppia decomposizione. I principj immediati organici basici, sono tutti di natura vegetabile; perciò sono anche detti *Alcali vegetabili*. Molti di essi disciolti nell'acqua o nell'alcool restituiscono il colore azzurro al tornasole arrossato da un acido, ed arrossano la carta di curcuma.

Lo studio degli Alcali vegetabili è stato cominciato da Derosne, che nel 1803 accennò l'esistenza della narcotina nell'oppio, e da Sertuerner, che nel 1817 fece conoscere la morfina. I chimici che insegnito si sono dati più particolarmente a questo studio sono Robiquet, Pelletier e Caventoo.

Gli Alcali organici sono rimarchevoli per la loro analogia cogli ossidi metallici e per l'uso che se ne fa in medicina.

Il processo col quale si preparano queste basi quando sono insolubili, consiste nel trattare la sostanza vegetabile che le contiene con un acido allungato, capace di formare un sale solubile colla base organica. Si concentra la soluzione coll'evaporazione e si satura con un'alcali come l'ammoniaca, l'idrato di calce, la magnesia o il carbonato di soda. In tal modo si precipita la base vegetabile imbrattata di sostanze estranee. Per liberarla da queste sostanze si fa cristallizzare nell'alcool, e nel caso che nè la base nè il suo sale fossero più solubili a caldo che a freddo in questo liquido, si purifica il sale per mezzo del carbone animale e di ripetute cristallizzazioni nell'acqua, quindi se ne precipita la base col carbonato di soda.

Le preparazione delle basi volatili e solubili nell'acqua è più difficile. Si sottopongono alla distillazione le parti vegetabili che contengono la base volatile, con una debole soluzione alcalina. L'acqua che distilla è satura della base organica e contiene inoltre una certa quantità d'ammoniaca, a motivo della decomposizione di una piccola porzione della base organica. Si neutralizza l'acqua distillata con acido solforico, si concentra e si mescola in questo stato con un alcali caustico, poi si fa digerire il miscuglio nell'etere, in un recipiente chiuso. L'etere scioglie la base vegetabile che è stata posta in libertà, e l'ammoniaca; perciò distillando a bagno maria la soluzione eterea, l'etere e l'ammoniaca si sviluppano, e la base vegetabile resta pura nel fondo della storta.

Gli Alcali vegetabili nel combinarsi agli acidi agiscono perfettamente a guisa dell'ammoniaca. Quando si uniscono all'acido cloridrico non accade separazione di acqua; quando si combinano ad un ossiacido, il sale che ne resulta esige un equivalente d'acqua per costituirsi. In tal modo, l'idroclorato ed il solfato d'ammoniaca sono perfettamente analoghi per la composizione all'idroclorato ed al solfato di morfina.

| | | |
|---|---|---|
| Idroclorato d'Ammoniaca | $=AzH^3$. . . . | $+HCh$ |
| Idroclorato di Morfina | $=C^{35}H^{20}AzO^6$. . | $+HCh$ |
| Solfato d'Ammoniaca . | $=AzH^3$ . . . | $+HO,SO^3$ |
| Solfato di Morfina . . | $=C^{35}H^{20}AzO^6$ . | $+HO,SO^3$ |

Sembra che le proprietà basiche degli alcaloidi debbansi attribuire all'azoto che contengono; atteso che questo elemento esiste in tutti questi corpi. La maggior parte di essi, oltre l'azoto, contengono ancora del carbono, dell'idrogeno e dell'ossigeno; alcuni mancano di ossigeno.

L'ossigeno degli alcaloidi non influisce minimamente sulla loro capacità di saturazione, e mentre negli ossidi metallici

questa è in ragione diretta della quantità d'ossigeno che contengono, negli alcali organici invece quando questo elemento è contenuto in maggior proporzione, la quantità d'acido necessaria alla loro saturazione non aumenta.

I sali d'aconitina, d'atropina, di brucina, di cinconina, di codeina, di delfina, d'emetina, di morfina, di narcotina, di stricnina e di veratrina sono precipitati in bianco dall'infusione di noce di galla; questo precipitato è costituito da un tannato, che assorbe l'ossigeno dell'aria e si trasforma in un gallato solubile.

Sotto l'influenza dell'acqua il cloro cagiona un'alterazione particolare negli alcaloidi; esso produce dell'acido cloridrico, che si combina all'alcaloide libero formando un sale solubile, che l'azione prolungata del cloro modifica maggiormente.

Nei sali aventi per base un alcaloide, il cloro produce delle colorazioni variabili a seconda della natura dell'alcali; soltanto in quelli di stricnina produce un precipitato bianco, che essendo assai considerevole anche quando la stricnina è in piccola quantità, può servire d'indizio della presenza di questa base.

Quando si fa reagire dell'iodio sulle soluzioni alcooliche degli alcaloidi, si formano dei precipitati variamente coloriti e spesso cristallini, i quali contengono tutti dell'iodio, e lo sviluppano quando si scaldano insieme ad un acido, questo ritenendo in soluzione gli alcali inalterati. In contatto della soda e della potassa forniscono dell'ioduro di sodio o di potassio; coi nitrato d'argento producono dell'ioduro d'argento e i nitrati di potassa e d'ossido d'argento.

Bouchardat ha descritto altri composti jodurati degli alcaloidi, da lui ottenuti precipitando i sali ad alcali organico con una soluzione di joduro di potassiosatura d'jodio. Li considera come delle combinazioni d'idrojodato d'alcaloide e d'iodio.

Infatti, esse scoloransi in contatto del zinco e del ferro, producendo delle combinazioni doppie d'ioduro di ferro e di zinco e d'idrojodato a base d'alcaloide.

Gli alcali minerali decompongono queste combinazioni, a guisa delle prime, in ioduro alcalino ed in alcaloide, e Bouchardat suppone che quest'ultimo si separi in parte inalterato, ed in parte combinato all'ossigeno dell'alcali trasformato in ioduro.

Forse le prime combinazioni iodurate descritte, sono identiche a quelle ottenute da Bouchardat.

Fra gli alcali organici, la conina e la nicotina sono oleose e volatili, le altre sono in gran parte cristallizzabili, incolore, inalterabili all'aria ed insipide; ma disciolte o allo stato di sale solubile offrono quasi tutte un sapore amarissimo od acre. Agiscono come medicamenti molto energici.

Gl'idroclorati di tutti gli alcaloidi conosciuti forniscono col percloruro di platino delle combinazioni doppie prive di acqua. Ordinariamente queste combinazioni sono insolubili, e si presentano allo stato di precipitati gialli cristallini.

Divideremo gli alcaloidi in due gruppi. Nel primo porremo quelli che non contengono ossigeno, nel secondo porremo gli alcaloidi ossigenati.

## 1° Alcaloidi non Ossigenati.

Non se ne conoscono che due, e sono la Conina o la Nicotina. È rimarchevole che ambedue sono liquide, oleose, e volatili.

**Conina o Cicutina**=Le proprietà venefiche, da sì lungo tempo celebri, della cicuta (Conium maculatum) sono dovute a questo alcaloide, che fu ottenuto per la prima volta allo stato puro da Geiger, nel 1831.

Il miglior mezzo di prepararlo consiste nel distillare i semi schiacciati della cicuta con quattro o sei volte il loro peso di acqua, a cui si sia aggiunto un quarto di un lissivio di potassa caustica, ovvero un miscuglio di $^1/_6$ di carbonato di potassa e $^1/_3$ di calce. Si distilla fintantochè passa dell'acqua alcalina e molto odorosa; si satura questa con acido solforico allungato, si evapora dolcemente a consistenza di siroppo, e si tratta il residuo a più riprese con un miscuglio di una parte di etere e due di alcool a 0,90. Dopo avere scacciato l'alcool dall'estratto, si scalda dolcemente a bagno maria il residuo con una piccola quantità di acqua, finantochè dei vapori

alcoolici continuano a svilupparsi; quindi si versa il liquido in una storta, vi si aggiunge circa la metà del suo peso di potassa caustica, e si distilla bruscamente a secchezza, avendo cura di raffreddare il recipiente. Si separa la Conina dal liquido acquoso, e si distilla nuovamente questo ultimo su della nuova potassa, finchè si ottiene della Conina oleosa. Si procede nella stessa maniera per ottenere la Conina dalle foglie e dal caule della cicuta raccolta un poco avanti la fioritura. La cicuta non contiene questo alcaloide se non quando è fresca; la dissecazione le fa perdere le sue proprietà venefiche. Ciò accade anche all'estratto, quando si evapora il succo o la decozione ad una temperatura troppo alta.

La Conina è incolora, trasparente ed oleosa; è più leggiera dell'acqua; la sua densità è di 0,89, il suo odore è penetrante, acre e disgustoso, sentito da lungi ha qualche analogia con quello che mandano i topi; il suo sapore è acre ed irritante come quello del tabacco. È velenosissima, ed agisce quasi istantaneamente anche alla dose di $^1/_2$ grano. La Conina è volatile, produce sulla carta una macchia grassa, che sparisce col riscaldamento. Bolle a 170°C. distilla inalterata, ed è pure trascinata dai vapori acquosi. L'aria l'altera prontamente e la trasforma in una massa bruna e resinoide. Scaldata in contatto dell'aria, s'infiamma e brucia a guisa di un olio essenziale. È poco solubile nell'acqua, ed è rimarchevole che v'è più solubile a freddo che a caldo. A freddo una parte di conina richiede 100 parti di acqua; una soluzione fatta su tali proporzioni s'intorbida col riscaldamento e deposita la Conina alquanto alterata. L'alcool la scioglie in tutte le proporzioni, l'etere la scioglie pure con facilità.

I sali di Conina cristallizzano difficilmente, sono solubilissimi nell'acqua e la maggior parte deliquescenti; si sciolgono pure nell'alcool, ma non sono solubili nell'etere.

Questi sali non sono impiegati in farmacia, ma sarebbe forse vantaggioso di sostituirli all'uso dell'estratto di cicuta, che va soggetto con somma facilità ad alterarsi.

**Nicotina**

$=C^{10}H^{8}Az$. (Barral e Ortigosa)

$=C^{10}H^{7}Az$. (Meisens e Schloesing.)

Quest'alcaloide esiste nelle foglie del tabacco (Nicotiana Tabacum), e non deve essere confuso colla nicozianina, altro principio di questa pianta, analogo alla canfora o agli olj volatili cristallizzabili. Fu scoperto da Reimann e Posselt.

Per ottenere la Nicotina dalle foglie di tabacco secche, si fanno bollire queste ultime con acqua acidulata dall'acido solforico, e si evapora la decozione. Il residuo trattato con alcool gli cede il solfato di nicotina. Si concentra il nuovo liquido, vi si aggiunge della calce spenta, e si procede ad un'accurata distillazione. Questa fornisce dell'acqua carica d'ammoniaca e di nicotina, la quale agitata con dell'etere, cede il solfato di nicotina a questo veicolo. Il residuo acquoso versato nella storta, e sottoposto ad una nuova distillazione col miscuglio calcareo, si carica di una nuova quantità di nicotina, che cede pure all'etere. Quando l'etere ne è sufficentemente carico, si dissecca agitandolo con del cloruro di calcio, si decanta e si distilla. La Nicotina resta nella storta.

La Nicotina si estrae parimente dalle foglie fresche del tabacco. Se ne spreme il sugo, si chiarifica e si concentra, quindi vi si aggiunge della calce spenta, e si distilla con precauzione. Si trattano le acque stillate con etere, che s'impadronisce della nicotina, e l'abbandona coll'evaporazione.

La Nicotina ottenuta colla semplice evaporazione delle sue soluzioni, eterea ed alcoolica, offre l'aspetto e la consistenza del miele, ma scaldata in un bagno d'olio fino a 146°, distilla lentamente e possiede le seguenti proprietà. È liquida, trasparente, incolora, oleosa, dotata di un debole odore di tabacco. A 6 gradi sopra zero è sempre liquida; è fortemente alcalina; a 240° si decompone ed annerisce. S'infiamma difficilmente, ma impregnandone un lucignolo brucia a guisa di un corpo grasso. È solubile in ogni proporzione nell'acqua, ma l'etere la toglie in gran parte a questo veicolo. È molto venefica. I suoi sali sono cristallizzabili e venefici.

Digitized by Google

## 2° Alcaloidi Ossigenati

### *Alcaloidi delle Chine*

Le Chine, ossia le scorze degli alberi appartenenti al genere *Cinchona*, debbono le loro qualità febbrifughe a degli alcaloidi, che esse contengono in combinazione cogli acidi tannico e chinico.

La *Chinina* è più abbondante nella china gialla, che si considera ordinariamente come la scorza della *Cinchona cordifolia*, nel mentre che la *Cinconina* predomina nella china grigia, scorza della *Cinchona nitida* e della *Cinchona condaminea*.

**Chinina** — $C^{20}H^{12}AzO^{2}$

Quest' alcali fu scoperto nel 1820 da Pelletier e Caventou. Si ottiene dalla china gialla col seguente processo. Si fa digerire ad una temperatura di 60° o 70° R. della polvere di china con 4 a 5 volte il suo peso di acqua acidulata con $^{1}/_{50}$ d'acido cloridrico o solforico, e ciò per lo spazio di 24 a 48 ore, agitando spesso il miscuglio. Dopo si spreme fortemente, e si tratta una seconda volta il residuo con acqua acidula. Si concentrano, i liquidi e si filtrano per liberarli dalle sostanze che vi si sono depositate, e vi si aggiunge del carbonato di soda in polvere, finchè seguita a formarsi un precipitato. Dopo avere convenientemente lavato il precipitato, si dissecca, e dopo averlo polverizzato si tratta all'ordinaria temperatura con cinque o sei volte il suo peso d'alcool di 80 a 90 centesimi; se la soluzione alcoolica è colorita si tratta con del carbone animale, quindi, si scaccia colla distillazione il quarto dell'alcool, e si lascia freddare. Se allora cristallizza un poco di Cinconina se ne decanta la parte liquida, e vi si aggiunge della acqua; se ne scaccia tutto l'alcool colla distillazione, e si ottiene in tal modo il residuo di chinina allo stato idrato di color giallo e di apparenza resinosa. Per averla cristallizzata, si dissecca a bagno maria finchè non prova più nessuna perdita, poi si scioglie nell'alcool assoluto e si abbandona all'evaporazione spontanea.

Diverse altre specie di china possono servire alla preparazione della Chinina; tali sono p. es. la china rossa e la china calisaia, che contengono la chinina e la cinconina presso a poco nelle stesse proporzioni. Per altro siccome in questo caso il prodotto consiste in un miscuglio delle due basi, per separarle si satura il residuo con acido solforico, e si sottopone la soluzione alla cristallizzazione.

Il solfato di chinina è il primo a cristallizzare mentre le acque madri ritengono disciolto il solfato di cinconina. Ottenuto il solfato di chinina, si scioglie nell'acqua, e nella soluzione si versa un piccolo eccesso di ammoniaca. La Chinina si precipita in fiocchi bianchi caseiformi, si raccoglie su di un filtro, si lava, e si fa disseccare.

La Chinina cristallizza dalla sua soluzione nell'acqua bollente e ammoniacale in aghi setacei risplendenti e fini. Ordinariamente non è cristallizzata, ma forma una massa porosa di un bianco sporco. Gli alcali minerali la precipitano dalle sue soluzioni allo stato idrato in fiocchi caseiformi. L'idrato di chinina così ottenuto è inalterabile all'aria, amarissimo, inodoro, insipido, facilmente fusibile, ed anche volatile quando si scaldi con precauzione. Scaldato lungamente in un bagno maria perde l'acqua d'idratazione, ma scaldato bruscamente in una storta si decompone sviluppando ammoniaca. In contatto dell'aria brucia con fiamma chiara

È poco solubile nell'acqua all'ordinaria temperatura, coll'ebullizione si scioglie in circa 250 p. di questo veicolo. È solubilissima nell' alcool, una parte di essa sciogliendosi in due parti di questo liquido alla temperatura dell' ebullizione.

I sali di Chinina sono ora neutri ed ora acidi, la maggior parte cristallizzano e sono assai meno solubili nell'acqua dei sali di cinconina. Sono solubili nell'alcool ed amarissimi. Le loro soluzioni sono precipitate dagli alcali, dal bicloruro di platino e dall'acido ossalico.

**Sali di chinina.**

*Solfati di Chinina.* — Esistono due Solfati di Chinina, uno basico e l'altro neutro. Il primo è il Solfato di Chinina ordinario del commercio, che ha tanto uso in medicina. La sua formola è eguale a $2\,Ch, SO^{3}+8aq.$ (1).

(1) Berzelius ha proposto di rappresen-

Cristallizza in fiocchi cotonosi, composti di aghi finissimi, leggiermente flessibili e perlacei. A 55° si scioglie in 740 p. di acqua, ed a 100° in 30 parti. È solubilissimo nell'acido solforico allungato; si fonde a guisa della cera perdendo sei eq. di acqua.

Il Solfato neutro di Chinina

$$\overset{+}{(Ch,SO^3+8aq.)}$$

si ottiene aggiungendo una piccola quantità d'acido solforico ad una soluzione di sotto-solfato. Esso cristallizza facilmente in prismi diritti a base quadrata. È molto solubile nell'acqua, possiede reazioni acide e si fonde nella propria acqua di cristallizzazione a 100°.

*Idroclorati di chinina.* =

$$\overset{+}{\text{Sale basico}=2Ch,HCh+3aq.}$$

$$\overset{+}{\text{Sale neutro}=Ch,HCh+aq.}$$

Esistono molti altri sali a base di Chinina, la costituzione dei quali non è stata anche studiata. Varj di essi hanno uso in medicina, come p. es. il citrato, il valerianato e l'idroferrocianato di chinina.

Il *Chinato di chinina* esiste naturalmente nelle Cifine, e può ottenersi, sia saturando la chinina con acido chinico, sia estraendolo direttamente dalle chine.

Volendo estrarlo da queste scorze, se ne evapora la decozione acquosa a consistenza di siroppo, e si scioglie in tre volte il suo peso di acqua fredda. Si filtra, si evapora a metà, e vi si aggiunge del carbonato di calce, e si finisce di neutralizzare con dell'idrato d'ossido di piombo.

Si evapora a consistenza siropposa e si tratta il residuo con alcool concentrato. Si filtra, e la soluzione alcoolica abbandona il sale colla evaporazione spontanea.

**Cinconina.**=$C^{20}H^{12}AzO$.—Si ottiene dalla china grigia (Cinchona condaminea) collo stesso processo indicato per l'estrazione della chinina. Si può ottenere anche dalle altre chine che la contengono in minor quantità, poichè i suoi sali essendo assai più solubili nell'acqua di quelli della chinina, rimangono nelle acque madri in cui questi cristallizzarono.

La Cinconina può anche essere separata dalla chinina per mezzo dell'etere, il quale scioglie solamente quest'ultimo alcaloide.

La Cinconina cristallizza prontamente nell'alcool in prismi molto lucenti. Si scioglie in 2500 p. di acqua bollente, ed è quasi affatto insolubile nell'acqua fredda. E' poco solubile nell'alcool acquoso a fredde e nell'etere. Per le altre sue proprietà somiglia perfettamente alla chinina.

La composizione della Cinconina non differisce da quella della chinina che per un equivalente di ossigeno di meno.

Infatti la Cinconina è $=C^{20}H^{12}AzO$
e la Chinina è $=C^{20}H^{12}AzO^2$

Perciò, queste due basi potrebbero riguardarsi come derivati di uno stesso radicale.

## *Derivati della Chinina e della Cinconina.*

**Chinoleina.**=$C^{38}H^{20}Az^2$. — Questo composto, scoperto da Gerhardt, è un prodotto della decomposizione della chinina e della cinconina per mezzo della potassa e del calore. È un vero alcali organico come quelli da cui deriva, ma non contiene ossigeno. È volatile come gli altri alcaloidi non ossigenati.

Si ottiene scaldando la chinina in una storta con quattro parti d'idrato di potassa ed un poco d'acqua. La chinina si colorisce prontamente, si fonde, e lascia distillare insieme ai vapori acquosi delle gocciolette oleose incolore o leggiermente giallastre che rendono l'acqua lattiginosa. Conviene rimpiazzare di tempo in tempo l'acqua che si evapora, ed allora il prodotto non è quasi punto colorito. Se si trascura questa precauzione, la massa annerisce nella storta, ed il prodotto oleoso diviene bruno. In quest'operazione si sviluppa dell'idrogeno, ed avendo cura di non fondere la potassa, non ha luogo alcuno sviluppo di ammoniaca.

La Chinoleina è oleosa e grassa alla temperatura ordinaria, è più pesante del-

tare le basi organiche colle loro iniziali sormontate dal segno della elettricità positiva. Noi seguiremo quest'uso. Perciò abbiamo rappresentato la Chinina col simbolo $\overset{+}{Ch}$.

l'acqua e si scioglie in questo liquido in quantità sensibile. È più solubile nell'alcool e nell'etere. Il suo sapore è acre ed amaro, il suo odore è forte e rammenta quello della fava di S. Ignazio. Ha una forte reazione alcalina, precipita certe soluzioni metalliche, e neutralizza benissimo gli acidi.

La trasformazione della chinina in Chinoleina si effettua a spese d'una parte del carbone della prima, carbone che si separa, nello stesso tempo che una quantità proporzionale di ossigeno, allo stato di acido carbonico, che si fissa sulla potassa. Nella reazione la chinina sviluppa anche una porzione del suo idrogeno.

I sali di Chinoleina sono assai solubili nell'acqua e cristallizzabili. Il solfato cristallizza in fibre setose e raggiate. L'idroclorato di Chinoleina, sotto l'influenza di un leggiero eccesso di acido è precipitato dal bicloruro di platino. Il cloro-platinato di Chinoleina che si forma consiste in un ammasso di fiocchi di color giallo chiaro, i quali, raccolti su di un filtro, lavati con acqua fredda e quindi disciolti nell'acqua bollente acidulata con un poco d'acido cloridrico, somministrano col raffreddamento del liquido dei bellissimi aghi di color giallo d'oro, la composizione dei quali può essere espressa dalla formola

$$C^{56}H^{20}Az^{2},2(HCh.PtCh^{2})$$

**Chinoidina.** — Sertuerner ed alcuni altri chimici hanno osservato l'esistenza di un altro alcaloide nelle acque madri incristallizzabili della preparazione della chinina e della cinconina, al quale hanno dato il nome di Chinoidina.

Secondo Geiger, esso non sarebbe che un miscuglio di chinina, di cinconina e di una particolare sostanza resinosa.

Si precipita sotto la forma di una massa bruna resinoide, diafana, lamellosa e dell'aspetto della colofonia. È inodora, e possiede l'amarezza della chinina, non è volatile, si fonde al calore e brucia all'aria senza lasciar residuo, è quasi insolubile nell'acqua fredda e si fonde nella calda. È solubilissima nell'alcool, e la soluzione alcoolica è intorbidata dall'etere che ne separa dei fiocchi bruni. Satura perfettamente gli acidi, formando secoloro delle combinazioni viscose, brune, amare, solubilissime nella acqua e nell'alcool ed incristallizzabili. La sua capacità di saturazione è molto più forte di quella della chinina e della cinconina.

La composizione elementare della Chinoidina non è anche stata determinata; d'altronde questo alcaloide è sempre pochissimo conosciuto, e le ricerche che fin qui sono state fatte su di esso sembrano essere state eseguite su di un prodotto impuro.

## *Alcaloidi dell' Oppio.*

Il sugo lattiginoso che scola per incisione dalle papaveracee, e specialmente dal *Papaver Somniferum*, disseccato sulla pianta per evaporazione spontanea, e raccolto, costituisce l'oppio del commercio.

Le proprietà narcotiche e anodine, a tutti note, di questa sostanza, sono dovute a diversi alcaloidi che vi esistono combinati all'acido meconico; ma principalmente alla morfina.

**Morfina.** — Si ottiene dall'oppio con varj processi. Il più semplice consiste nel trattare l'oppio con dell'acqua pura, evaporare l'estratto a consistenza sciropposa e aggiungervi, mentre è sempre caldo, un grande eccesso di carbonato di soda in polvere, finchè si sviluppa dell'ammoniaca. Dopo ventiquattr'ore si raccoglie il precipitato, e si lava con acqua fredda finchè questa ne è colorita, poi si lava a freddo con alcool di 0,85, si dissecca di nuovo, e si tratta a freddo con acido acetico molto allungato. In quest'ultimo trattamento bisogna aver cura di non impiegare mai troppo acido alla volta, e di aspettare invece che le porzioni impiegate sieno neutralizzate. Si filtra, si tratta il liquido con ammoniaca, avendo cura di non aggiungervene in eccesso. Si scioglie il precipitato nell'alcool bollente, dopo averlo ben lavato, e col raffreddamento del liquido la Morfina cristallizza.

Se ne ottengono delle nuove porzioni colla concentrazione delle acque madri.

Un altro buon processo, assai in uso, è il seguente.

Si fa macerare l'oppio a tre riprese, e ciascuna volta con tre parti di acqua fredda,

Digitized by Google

spremendo fortemente la massa dopo ciascuna macerazione. Si scalda in seguito il liquido così ottenuto fino all' ebullizione, e si mescola col suo volume di un latte di calce contenente una quantità di calce eguale al quarto dell' opplo impiegato; dopo aver fatto bollire per varj minuti il miscuglio, si filtra per tela.

L'acido meconico, la narcotina, molta calce indisciolta e varie altre sostanze restano sul filtro, e la Morfina resta disciolta combinata alla calce. Si concentra la sua soluzione, si filtra, si scalda fino al punto di ebullizione, quindi vi si aggiunge del sale ammoniaco nella proporzione di circa un'oncia per una libbra di opplo. La calce caustica si converte in cloruro di calcio, e la Morfina perdendo il suo dissolvente si precipita sotto la forma di piccoli aghi cristallini. L'opplo cede con questo processo $^1/_{16}$ del suo peso di morfina.

La Morfina precipitata coll' ammoniaca dai suoi sali, si presenta sotto la forma d'una massa bianca polverulenta, ma quando si fa cristallizzare nell' alcool fornisce dei prismi incolori e risplendenti. Si scioglie in 40 p. d'alcool freddo ed in 30 p. d' alcool bollente; è solubilissima negli alcali caustici. È fusibile, e nel fondersi perde la sua acqua di cristallizzazione. Un alto calore la decompone.

L'acido nitrico concentrato la colorisce di rosso, l'acido iodico acquoso di rosso bruno, il percloruro di ferro di azzurro cupo, ma non persistente.

**Sali di Morfina** = Si ottengono direttamente sciogliendo la Morfina negli acidi allungati. Sono la maggior parte cristallizzabili, solubilissimi nell' acqua e nell' alcool, insolubili nell' etere.

Posseggono un sapore amaro e nauseabondo, a tenui dosi sono narcotici, in dose maggiore sono mortali.

I reagenti producono su questi sali gli stessi cambiamenti di colore che sulla Morfina stessa. L'acido tannico non precipita che le loro soluzioni molto concentrate.

*Idro-clorato di Morfina* =

$\overset{+}{M}$,HCh,+6aq=Questo sale è impiegato in medicina. Cristallizza in aghi bianchi, fini e setacei, solubili in 20 volte il loro peso di acqua fredda e nel loro proprio peso di acqua bollente.

Gregory lo prepara direttamente dall' opplo col processo seguente. Si fa lungamente digerire l'opplo nell'acqua alla temp. di 38° C, e si evapora il liquido a misura che divien saturo, fino a ridurlo a consistenza sciropposa. Allora vi si aggiunge un eccesso di cloruro di calcio, e si tiene in ebullizione il miscuglio per alcuni minuti.

Dopo il raffreddamento, si diluisce con nuova acqua; ed il meconato di calce, la sostanza colorante e dei fiocchi resinosi si precipitano insieme. Si decanta il liquido sovrastante e se ne saggia una piccola porzione con del cloruro di calcio per assicurarsi che tutto l'acido meconico sia stato precipitato. Quando si è certi di ciò, si concentra il liquido coll' evaporazione per farlo poi cristallizzare per raffreddamento.

I cristalli di Muriato di Morfina così ottenuti, devono essere scoloriti col carbone animale, quindi si termina di purificarli con nuove cristallizzazioni.

*Solfato di Morfina*=$\overset{+}{M}$,SO'+6aq.

*Acetato di Morfina*=Questo sale è pure impiegato in medicina, ed a preferenza dell' idroclorato. Cristallizza colla evaporazione spontanea di una soluzione acida di morfina nell'acido acetico. È solubilissimo nell' acqua, ed assai meno nell' alcool.

*Meconato di Morfina.* — Esiste nell' opplo. Non cristallizza; si scioglie facilmente nell'acqua e nell'alcool, e colora di rosso i sali di perossido di ferro. Siccome l'acido meconico non esiste che nello opplo, questa reazione è impiegata a riconoscere questo medicinale.

**Codeina.**=Questo alcaloide, scoperto da Robiquet nel 1832, si ottiene come prodotto accessorio nella preparazione dell'idroclorato di morfina col processo di Gregory. Si scioglie questo idroclorato nell'acqua, e si precipita la morfina con ammoniaca caustica; le acque madri ritengono la Codeina, e colla loro evaporazione si ottiene un sale doppio composto d'idroclorato di ammoniaca e idroclorato di codeina. Dopo averlo raccolto e spremuto si lava con acqua, quindi si tratta con un lissivio di potassa, che separa la

Codeina allo stato di massa glutinosa, la quale diviene a poco a poco dura e cristallina. Si scioglie nell'etere e si abbandona all' evaporazione spontanea. La soluzione eterea deposita la Codeina in agli corti, trasparenti e bianchi, che si fondono a 150° senza perdere di peso. La soluzione acquosa la deposita in ottaedri regolari, incolori e trasparenti, che perdono al calore due eq. d'acqua.

La Codeina è molto più solubile nell' acqua della morfina; si scioglie in 17 parti d'acqua bollente. La sua soluzione è amara ed alcalina; l'acido nitrico non la colorisce di rosso, nè il percloruro di ferro di azzurro. È solubilissima nell'alcool e nell'etere, ma insolubile negli alcali acquosi, e ciò la distingue principalmente dalla Morfina.

**Narcotina.**—$C^{46}H^{25}AzO^{14}$ (Regnault Blyth e Hofmann)

La Narcotina fu ottenuta nel 1804 da Derosne, ma la natura di questo corpo, che fu distinto col nome di sale di Derosne, è stata ignorata fino a che Robiquet nel 1817 non riconobbe le sue proprietà alcaline.

La Narcotina si ottiene in generale per mezzo dei varj processi in uso per la preparazione della morfina, nei quali dopo di aver salificato questa base, si precipita per mezzo di un alcali. Essa precipitasi insieme a questa sostanza, e può esserne isolata per mezzo dell'etere solforico in cui la morfina è insolubile. Se invece si tratta il precipitato misto delle due basi con acido acetico, la morfina è la sola base che si scioglie e la Narcotina resta indisciolta.

Si può anche estrarre direttamente la Narcotina dall'oppio col processo di Robiquet, consistente nel trattare questa materia con etere solforico. Coll'evaporazione spontanea la soluzione deposita dei grandi cristalli di Narcotina pura. Ma il metodo da preferirsi, è il seguente. Consiste nel sottoporre alla bollitura il residuo dell'infusione acquosa dell' oppio di Turchia, già esaurito per l'estrazione della morfina, con dell'acqua avvalorata di acido solforico, decomponendo quindi il decotto acido colla potassa o colla soda caustica, e sottoponendo il precipitato all'azione dell'alcool per isolare e purificare la narcotina.

La Narcotina cristallizza in prismi diritti a base romba o in aghi piatti, incolori, trasparenti, risplendenti ed aggruppati. Quando si precipita da'suoi sali si presenta sotto la forma di una polvere bianca e leggiera. È insipida e inodora, si fonde a 170° e si decompone ad una temperatura maggiore. È insolubile nell'acqua fredda e pochissimo nella bollente. Si scioglie in 20 p. d'alcool bollente ed in 50 p. d'etere. Le sue soluzioni non restituiscono il colore azzurro al tornasole arrossato dagli acidi nè divengono azzurre coi sali di perossido di ferro.

La Narcotina si unisce agli acidi e forma dei sali cristallizzabili, la composizione dei quali non è anche ben determinata.

**Tebaina o Paramorfina.**
$C^{38}H^{14}O^{2}Az$

Si ottiene, lavando il precipitato prodotto dall'idrato di calce in una infusione d'oppio fino a ridurlo perfettamente incoloro, sciogliendolo in un' acido allungato, precipitando coll'ammoniaca, raccogliendo il precipitato e facendolo cristallizzare nell'alcool o nell'etere, dopo averlo lavato e disseccato. La Tebaina allora si separa in piccoli grani cristallini incolori, ovvero in aghi; possiede un sapore acre e metallico ed una reazione molto alcalina. È poco solubile nell'acqua, ma solubilissima anche a freddo nell'alcool e nell'etere. Gli acidi concentrati la distruggono resinificandola, l'acido solforico la colorisce di rosso sanguigno; il percloruro di ferro non la fa divenire azzurra. Si fonde fra 130° e 150°; ad una temperatura maggiore si decompone Quando è cristallizzata contiene due eq. d'acqua.

**Pseudomorfina.** $=C^{27}H^{18}AzO^{24}$. — (Pelletier) Quest'alcali è stato scoperto nel 1832 da Pelletier.

Si ottiene precipitando l'estratto acquoso di oppio coll' ammoniaca, sciogliendo il precipitato ottenuto nella soda caustica, che scioglie la morfina e la pseudemorfina e lascia la narcotina, saturando la soluzione alcalina con acido solforico, e precipitando la morfina coll' ammoniaca. Il liquido filtrato deposita coll' evaporazione delle laminette micacee di Pseudomorfina.

La Pseudomorfina è un poco solubile nell'acqua e nell'alcool allungato, ma insolubile nell' alcool assoluto e nell' etere. La potassa e la soda caustiche la sciolgono facilmente. Gli acidi la precipitano e ne ritengono delle quantità considerevoli.

L'ammoniaca la scioglie un poco, i sali di sesquiossido di ferro la fanno divenire azzurra.

**Narceina.** $=C^{22}H^{40}AzO^{12}$. — È una base debole, che esiste in piccola quantità nell'oppio. Si ottiene dall'estratto acquoso d'oppio, da cui sia stato precedentemente ricavato l'acido meconico, la meconina, la morfina e la narcotina.

Si scioglie quest'estratto nell'acqua, si filtra, si aggiunge al liquido dell'ammoniaca, si fa bollire per iscacciare l'eccesso dell'ammoniaca, si lascia raffreddare, si filtra nuovamente, si concentra il liquido filtrato, e si precipita coll'acqua di barite; poi si aggiunge del carbonato di ammoniaca al liquido filtrato, onde togliere l'eccesso di barite, e si evapora il liquido nuovamente filtrato, a consistenza di siroppo.

La Narceina allora cristallizza a capo di alcuni giorni di riposo. Siccome in tale stato è impura, si spreme per toglierle l'acqua madre, e si tratta con alcool concentrato e bollente. Si filtra, e si evapora la maggior parte dell'alcool. La Narceina cristallizza col raffreddamento del liquido e si purifica con nuove cristallizzazioni. Se contenesse qualche traccia di meconina o di codeina, si purifica per mezzo dell'etere, che scioglie queste due sostanze e lascia la narceina.

Cristallizza in aghi incolori, setacei e piatti, di sapore leggiermente amaro e metallico. Si fonde a 92° e ad una temperatura maggiore si decompone. Gli acidi minerali la distruggono, e i sali a base di perossido di ferro non la rendono azzurra. È solubile in 230 p. di acqua bollente. La soluzione non è nè acida nè alcalina. Si scioglie anche meglio nell'alcool, è insolubile nell'etere.

## *Derivati della Narcotina.*

**Acido Opianico.** $=HO,C^{20}H^{9}O^{8}$ Quando si scioglie la narcotina nell'acido cloridrico e si fa bollire con del bicloruro di platino, essa si divide in due nuovi prodotti: *l'Acido Opianico*, e un alcaloide distinto col nome di *Cotarnina*, dotato della seguente composizione

$$C^{26}H^{12}AzO^{5}.(\text{Blyth})$$

La reazione che dà origine a questa decomposizione può essere espressa dalla equazione seguente

$$C^{46}H^{25}AzO^{14}+3PtCh^{2}=C^{20}H^{9}O^{9}+C^{26}H^{15}O^{5}Az+3HCh+3PtCh.$$

Infatti

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | $C^{20}H^{9}O^{9}$ | =Acido Opianico |
| | | $C^{22}H^{15}O^{5}Az$ | =Cotarnina |
| Narcotina | $=C^{46}H^{25}O^{14}Az$ | $H^{3}$ | $Ch^{3}$=3eq. d'ac. Cloridrico |
| 3 eq. di Bicloruro di Platino | $=Pt^{3}Ch^{3}$ | | $Ch^{3}Pt^{3}$=3 eq. di Protocloruro di Platino |

$$C^{46}H^{25}O^{14}AzPt^{3}Ch^{6}=C^{49}H^{25}O^{14}AzCh^{3}Pt^{3}$$

Woehler ha ottenuto gli stessi prodotti facendo agire sulla narcotina, un miscuglio di perossido di manganese ed acido solforico. In questo caso la reazione deve essere espressa dalla equazione

$$C^{46}H^{25}O^{14}Az+O^{3}=C^{20}H^{9}O^{9}+C^{26}O^{15}O^{5}Az+3HO.$$

Infatti

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | $C^{20}H^{9}O^{9}$ | =Acido Opianico |
| | Narcotina$=C^{46}H^{25}O^{14}Az$ | $C^{26}H^{15}O^{5}Az$ | =Cotarnina |
| 3 equiv. d'Ossigeno= | $O^{3}$ | $H^{3}O^{3}$ | =3 eq. d'Acqua |

$$C^{46}H^{25}O^{17}Az.=C^{46}H^{25}O^{17}Az.$$

Per ottenere l'acido Opianico col processo di Woehler, si opera in questa guisa. Si scioglie la narcotina in un eccesso di acido solforico diluito, si aggiunge alla soluzione del perossido di manganese ridotto in polvere fine, e si scalda il miscuglio fino all'ebullizione, mantenendovelo per qualche tempo. Si filtra il liquido caldo, che è di color rosso giallastro, e col raffreddamento esso deposita l'acido Opianico in forma di piccoli cristalli, che si separano per mezzo di un filtro e si lavano con acqua fredda. Onde scoloriri, si fanno bollire con un poco di ipoclorito di soda, e si decompone nuovamente questa soluzione con un'aggiunta d'acido cloridrico. Il liquido bollente deposita dopo la filtrazione de' cristalli incolori d'acido Opianico. L'acido Opianico cristallizza in prismi sottili e stretti spesso intrecciati fra loro. Allo stato puro è perfettamente incoloro, di sapore leggermente amaro, e di una debole reazione acida. È poco solubile nell'acqua fredda, ma solubilissimo nell'acqua bollente. Si scioglie parimente nell'alcool e nell'etere. Si fonde a 140° senza perdere di peso, scaldato in una storta si altera senza volatilizzarsi. Scaldato all'aria libera, fuma e si volatilizza spandendo un'odore aromatico che rammenta la vainiglia; i suoi fumi s'infiammano e bruciano con fiamma chiara e fuliginosa.

Una soluzione satura d'acido Opianico nell'acqua bollente, scioglie i carbonati di barite, di calce, di piombo e d'argento formando dei sali solubili cristallizzabili. La composizione dell'Opianato di argento è espressa dalla formola

$$AgO,C^{20}H^9O^9.$$

L' *Etere opianico* non può essere ottenuto trattando l'acido opianico coll'alcool e l'acido idroclorico, ma si ottiene facilmente facendo passare una corrente d'acido solforoso in una soluzione d'acido opianico nell'alcool. Coll'evaporazione cristallizza in piccoli prismi aggruppati in fascetti sferici. È incoloro, inodoro, e di un debole sapore amaro. È insolubile nell'acqua, ma alla temp. di 100° vi si fonde e prende, l'aspetto di un olio pesante, che col raffreddamento si rappiglia in massa cristallina. Scaldato in una storta si decompone.

**Acido emipinico**=$2HO,C^{20}H^{10}O^{11}$. —È il prodotto dell'ossidazione dell'acido opianico. Infatti.

$$C^{20}H^{10}O^{10}+O^2=C^{20}H^{10}O^{11}.$$

La sua preparazione è difficile, giacchè si distrugge sotto le stesse circostanze che gli danno origine. Woehler lo prepara scaldando dell'acido opianico e dell'ossido puice di piombo nell'acqua, fino all'ebullizione, lasciando cadere goccia a goccia nel liquido dell'acido solforico finchè non si comincia a sviluppare dell'acido carbonico, facendo quindi alquanto raffreddare il liquido, e precipitando tutto il piombo disciolto per mezzo di acido solforico. Il liquido filtrato ed evaporato somministra de' cristalli d'acido Emipinico. Esso cristallizza in prismi a quattro facce regolari. È più solubile dell'acido opianico, benchè si sciolga difficilmente nell'acqua fredda. Possiede un sapore leggermente acido e astringente; è solubile nell'alcool; a 100° perde due equiv. d'acqua. Il suo sale d'argento ha la seguente composizione.

$$2AgO,C^{20}H^{10}O^{11}.$$

**Acido opianosolforoso**.= $C^{20}H^{10}S^2O^{14}$.=$C^{20}H^{10}O^{10},S^2O^4$.— L'acido opianico si scioglie in quantità considerevole in una soluzione calda d'acido solforoso, e non se ne deposita col raffreddamento. Questa soluzione possiede un sapore amaro, che lascia poi qualche cosa di dolciastro nella bocca.

Quando si fa evaporare questa soluzione ad una temperatura moderata, l'acido Opianosolforoso resta allo stato di massa cristallina e trasparente. È inodoro, e quando si diluisce con acqua, sviluppa dal gas solforoso e s'intorbida mettendo in libertà dell'acido opianico.

I carbonati di piombo e di barite si sciolgono nella soluzione dell'acido opianico nell'acido solforoso, e formano dei sali ben cristallizzati.

*Opianosolfito di barite* =$BaO,C^{20}H^{10}S^2O^{14}+aq$.

*Opianosolfito di piombo* =$PbO,C^{20}H^{10}S^2O^{14}+2aq$.

**Acido opianosolfidrico**= —$C^{20}H^{12}S^2O^{10}$=$C^{20}H^{10}O^{10}$,2HS.

Quando si fa passare una corrente d'idrogeno solforato in una soluzione bollente e satura d'acido opianico, il gas la traversa senza produrre una reazione sensibile; ma quando la temperatura è ridotta a poco a poco a 70°, il liquido si intorbida per la precipitazione di un corpo che ha l'aspetto del zolfo. È questo l'acido Opianosolfidrico. Dopo un certo tempo tutto l'acido che era disciolto si precipita. Bisogna ordinariamente far passare la corrente del gas per circa una intiera giornata. Quando si porta il liquido all'ebullizione, l'acido Opianosolfidrico si riduce in un liquido oleoso giallo pallido, che si solidifica per raffreddamento in un corpo amorfo, trasparente, e di color giallo di zolfo.

L'acido Opianosolfidrico è infiammabile e brucia spandendo l'odore dell'acido solforoso, è solubile nell'alcool e la soluzione è gialla. Si scioglie facilmente nella potassa e ne è precipitato dagli acidi senza sviluppo d'idrogeno solforato, ma la sua soluzione in un'eccesso di potassa, abbandonata a se stessa produce del solfuro alcalino.

**Opiamone**=$C^{40}H^{19}AzO^{16}$.

È il resultato dell'azione dell'ammoniaca sull'acido opianico. Due equivalenti d'acido opianico perdono ciascuno due equivalenti d'acqua per combinarsi ad un equivalente d'idramide.

Difatto

$$2C^{20}H^{10}O^{10}-4HO+AzH^3=C^{40}H^{19}AzO^{16}.$$

Quando si scalda dell'acido opianico nell'ammoniaca caustica, esso sparisce prontamente, ed evaporando la soluzione si ottiene una massa amorfa e trasparente, che trattata coll'acqua prende un color bianco di latte, e non si scioglie che in parte lasciando un corpo bianco che è l'Opiamone.

L'opianato d'ammoniaca si trasforma completamente in questo corpo quando si scalda allo stato secco, ad una temperatura superiore a 100°, finiantò chè si sviluppa dell'ammoniaca. La massa finisce per divenire giallo citrina ed insolubile nell'acqua. Si purifica coll'acqua bollente dalle ultime tracce di sale.

L'Opiamone è una polvere giallo-chiara, composta di particelle cristalline. È insolubile nell'acqua fredda; l'acqua bollente la converte a poco a poco in acido opianico, che si deposita col raffreddamento, ed in opianato d'ammoniaca che resta disciolto.

Col riscaldamento in una storta si altera senza volatilizzarsi. Gli acidi non l'alterano anche a caldo. La potassa, prima di trasformarlo completamente in acido opianico, produce un composto intermedio, che Woehler ha distinto col nome di *Xantopenato di potassa*.

**Cotarnina**=$C^{24}H^{15}AzO^4$=Quest'alcaloide si produce nello stesso tempo che l'acido opianico, quando si fa agire il perossido di manganese e l'acido solforico sulla narcotina. Si trova nelle acque madri da cui l'acido opianico s'è separato. Per liberarlo dal solfato di manganese e dalla narcotina indecomposta, si porta il liquido all'ebullizione, si satura con del carbonato di soda, e si filtra per separare il precipitato manganico. Si neutralizza il liquido filtrato con acido cloridrico, e si precipita la cotarnina allo stato di cloroplatinato per mezzo del bicloruro di platino. Per estrarre la Cotarnina da questo sale, si mescola la sua soluzione con dell'ammoniaca, e si fa bollire il miscuglio nel mentre che vi si fa passare una corrente d'idrogeno solforato. Il platino passa allo stato di solfuro e si scioglie nel solfuro ammoniacale da cui si precipita in seguito coll'acido cloridrico. Allora si filtra, e si tratta la soluzione bruna scolata per mezzo della potassa, che ne precipita la Cotarnina. Nonostante una quantità considerevole di questa base resta disciolta nell'ammoniaca posta in libertà, ma se ne deposita coll'evaporazione del liquido. Allora si ridiscioglie questo precipitato nell'acido cloridrico, si tratta la soluzione con del carbone animale, onde scoloriria, e si precipita nuovamente colla potassa.

La Cotarnina cristallizza in aghi incolori aggruppati in stelle, che si fondono a 100° e perdono il 7 p. °/₀ di acqua. È poco solubile nell'acqua fredda, ma assai più nell'acqua bollente. Si scioglie pure nell'etere e nell'ammoniaca, ma non nella potassa.

L' acido nitrico concentrato la scioglie colorandosi di rosso cupo. La sua soluzione acquosa precipita i sali di ferro e di rame. I suoi sali sono in generale solubili, e si ottengono direttamente cogli acidi allungati.

*Idroclorato di Cotarnina*
$=C^{26}H^{15}AzO^{5},HCh+2aq.$

*Cloro-platinato di Cotarnina*
$=C^{26}H^{15}AzO^{5},HCh,PtCh^{2}.$

*Cloro-mercurato di Cotarnina*
$=C^{26}H^{15}AzO^{5},HCh,Hg^{2}Ch.$

## *Alcaloidi della Chelidonia*

**Chieleritrina.** = Quest' alcaloide esiste nelle radici e nei semi non maturi della Chelidonia ( *Chelidonium majus* ) e nella radice del *Glaucium luteum.*

Si trattano con acqua acidulata le parti indicate di queste piante, e si precipita la soluzione con ammoniaca. Si raccoglie il precipitato, si lava, si spreme e si scioglie nell'etere solforico. Questo coll' evaporazione lascia la Chieleritrina allo stato di massa gluttinosa, che la disseccazione trasforma a poco a poco in una massa risplendente e friabile.

Gli alcali precipitano la Chieleritrina dalle sue soluzioni saline allo stato di un precipitato bianco giallastro, che disseccato a una dolce temperatura fornisce una polvere friabile, che eccita lo starnuto. È insolubile nell'acqua, solubile nell' alcool e nell'etere. Gli acidi la colorano di rosso, e vi si combinano formando dei sali solubili nell'acqua, di un bel colore, e dotati di proprietà narcotiche e venefiche.

**Chelidonina.** = $C^{40}H^{20}Az^{2}O^{6}$.

Quest' alcali accompagna la chieleritrina nella chelidonia. Si estrae dal precipitato ammoniacale ottenuto nella preparazione della chieleritrina, sciogliendolo mentre è sempre umido nell' alcool acidulato con acido solforico, eliminando l' alcool colla distillazione, precipitando con ammoniaca la soluzione acquosa del residuo, raccogliendo il precipitato, disseccandolo ad una moderata temperatura e trattandolo con etere. Questo dissolvente si carica di chieleritrina e lascia in gran parte la Chelidonina, che si scioglie nello alcool e vi si fa cristallizzare colla evaporazione. Cristallizza in lamine incolore inodore, amare, insolubili nell' acqua. Si fonde a 130°, e ad un calore più alto si decompone.

I suoi sali sono incolori, posseggono reazioni acide, e sono per la maggior parte solubili nell'acqua.

Liebig fa osservare che la Chelidonina presenta alcuni rapporti di composizione colla narcotina.

La Chelidonina contiene due equivalenti d' azoto di più della narcotina, e questa contiene sei equivalenti di ossigeno di più della chelidonina.

$C^{40}H^{20}Az^{2}O^{6}$ =Chelidonina
$C^{40}H^{20}Az\,O^{12}$ =Narcotina

Perciò combinando due equivalenti di ammoniaca alla narcotina, si dovrebbe ottenere un equivalente di Chelidonina e sei equiv. d'acqua. Infatti

$$\frac{C^{40}H^{20}Az\,O^{12}\quad H^{6}\,Az^{2}}{C^{40}H^{26}Az^{3}O^{12}} = \frac{C^{40}H^{20}Az^{2}O^{6}\quad H^{6}\quad O^{6}}{C^{40}H^{26}Az^{2}O^{12}}$$

I tentativi fatti fin qui per convertire una di queste basi nell'altra, sono riusciti infruttuosi.

## *Alcaloidi delle Apocinee*

**Stricnina.** $=C^{44}H^{22}Az^{2}O^{4}$. — Quest'alcaloide fu scoperto nel 1818 da Pelletier e Caventou. Esiste già formato nella fava di S. Ignazio (*Strychnos Ignatia*), nella noce vomica (*Strychnos nux vomica*), nel legno colubrino (*S. Colubrina*), nell' upas tieuté (*S. Tieuté*), ec. ec.

Il miglior processo per ottenere la stricnina consiste nel far bollire per lo spazio di 24 ore, entro una caldaja chiusa, la raspatura della noce vomica su dell' acqua acidulata coll'ottavo del suo peso d'acido solforico. In tal modo, la noce vomica si riduce in una poltiglia molto molle, che si raccoglie e si spreme. Al liquido sco-

lato si aggiunge un'eccesso di calce caustica, la quale produce un sale insolubile coll'acido igasurico che esiste combinato alla stricnina nella noce vomica, e nello stesso tempo precipita la stricnina con alcune altre sostanze.

Si raccoglie il precipitato, si spreme, e si tratta con una quantità sufficente di alcool a 0,85, che scioglie la stricnina ed alcune sostanze coloranti. Si distilla a bagno maria la soluzione alcoolica, e si ottiene per residuo della stricnina sotto la forma di cristalli risplendenti, ed una certa quantità di un liquido molto colorito, che contiene pure della stricnina e che si tratta a parte.

Si raccolgono i cristalli di stricnina, e si purificano facendoli cristallizzare ripetutamente nell'alcool, o meglio combinandoli all'acido nitrico e decomponendone il nitrato cristallizzato per mezzo dell'ammoniaca, dopo averlo disciolto nell'acqua. In tal modo la Stricnina si precipita allo stato puro; allora si raccoglie e si fa cristallizzare nell'alcool.

Un chilogrammo di noce vomica, fornisce con questo metodo, cinque o sei grammi di Stricnina.

La Stricnina cristallizza in ottaedri perfettamente bianchi, risplendenti e regolari, o in piccoli prismi quadrilateri terminati da delle piramidi a quattro facce. È inalterabile all'aria, inodora, e d'un sapore amarissimo, disgustoso ed alquanto metallico.

È estremamente venefica anche in piccola dose. È insolubile, non volatile, e si decompone facilmente al calore. Quando è pura si scioglie nell'acido nitrico, comunicandogli un color giallo verdastro, ma se contiene della brucina, la soluzione acquista un bel color rosso amaranto. Si scioglie in 7000 parti di acqua fredda, e in 2500 di acqua bollente.

È insolubile nell'alcool assoluto e nell'etere, ma sensibilmente solubile nell'alcool acquoso. L'azione venefica della Stricnina consiste nell'azione stimolante speciale che esercita sulla midolla spinale. Il tetano ed una morte prontissima ne sono gli effetti. Un mezzo grano di Stricnina introdotto nell'esofago di un coniglio ne cagiona la morte in cinque minuti. I migliori antidoti di questo terribile veleno sono l'infusione di noce di galla e il thè caldo, a motivo dell'acido tannico che contengono. La Stricnina distillata su dell'idrato di potassa concentratissimo produce della chinoleina. (Gerhardt)

**Sali di stricnina.** = La Stricnina neutralizza completamente gli acidi, e forma dei sali per la maggior parte cristallizzabili, amarissimi, estremamente venefici e molto solubili nell'acqua. Possono ottenersi direttamente; alcuni sono volatili a un dolce calore. Il cloro acquoso intorbida le loro soluzioni, l'infusione di noce di galla li precipita. Il clorato di potassa e l'ioduro di potassio, vi formano pure dei precipitati bianchi.

Solfato neutro di Stricnina $+ = Sr,SO^3 + 8aq.$

Nitrato neutro di Stricnina. $+ = Sr,AzO_5 aq.$

Idroclorato di Stricnina. $+ = Sr,HCh.$

## *Derivati della Stricnina.*

**Acido stricnico.** = Quest'acido è stato ottenuto recentemente da Roussean, mescolando 3 p. di stricnina ad una p. di clorato di potassa polverizzato e ad un po' d'acqua, facendone una pasta, e quindi aggiungendovi alcune gocce d'acido solforico concentrato e caldo. Accade tosto una vivissima reazione, dopo la quale, se si scioglie la massa in 8 a 10 parti di acqua e si fa bollire per alcuni minuti, il nuovo acido resta disciolto. Se allora si filtra il liquido e si evapora fino a pellicola, l'acido Stricnico cristallizza per raffreddamento. Si libera dalla sostanza colorante lavandolo con acqua.

Cristallizza in aghi sottili incolori, acidi e amari nello stesso tempo. È solubilissimo nell'acqua e poco solubile nell'alcool; il calore lo decompone. Produce dei sali cristallizzabili e diversamente coloriti. Non è anche stato analizzato.

**Brucina.** = $C^{44}H^{26}Az^2O^7$. — Quest'alcaloide accompagna la stricnina sia nella noce vomica, che nella fava di S. Ignazio, ma in piccola quantità. Esiste poi unito all'acido gallico nella scorza così detta *falsa angustura* che appartiene alla *Strychnos nux vomica* e non alla *Brucoea antidysenterica*,

come si credeva una volta. Siccome questa scorza non contiene altro alcaloide che la brucina, essa è impiegata di preferenza per l'estrazione di questa base. A questo uopo, dopo aver bollito la falsa angustura nell'acqua, si aggiunge al liquido dell' acido ossalico, il quale toglie la brucina all'acido gallico; si evapora il liquido fino a consistenza di estratto, e si lava il residuo con dell'alcool alla temperatura di 0.° Questo scioglie tutto il residuo ad eccezione dell' ossalato di brucina. Si decompone questo sale facendolo bollire nell'acqua con della magnesia; si evapora il liquido a secchezza, e si tratta il residuo con alcool caldo, il quale scioglie la brucina, e la deposita cristallizzata per mezzo di una lenta evaporazione.

La Brucina che accompagna la stricnina nella noce vomica resta nelle acque madri della cristallizzazione di quest' ultima base, attesa la sua maggior solubilità nell' acqua e nell' alcool.

La Brucina cristallizza in prismi diritti a base romba, bianchi e trasparenti, talvolta anche in aghi aggruppati in stella. È inalterabile all'aria, inodora, amarissima e velenosa, ma in minor grado della stricnina. Contiene il 16,6 p. °/₀ d'acqua di cristallizzazione, che perde col riscaldamento. Si scioglie in 850 p. d'acqua fredda e in 500 d'acqua bollente; è solubilissima nell' alcool acquoso e nell'assoluto, è insolubile nell'etere. L'acido nitrico le comunica un bel colore scarlatto. Questo carattere serve a distinguerla immediatamente dalla morfina e dalla stricnina.

I sali di Brucnina sono in gran parte cristallizzabili, sono solubilissimi nell'acqua e posseggono un sapore amarissimo. Non solo gli alcali e le terre alcaline separano la brucina dalle sue soluzioni, ma anche la morfina e la stricnina producono lo stesso effetto.

## *Alcaloidi delle Solanacee.*

**Giusquiamina.** = È stata ottenuta da Geiger e da Hesse dai semi del giusquiamo nero (Hyoscyamus niger). Non se ne conosce la composizione. Si prepara trattando i rammentati semi coll' alcool, concentrando la soluzione alcoolica in una storta, precipitandola per mezzo della calce e ripigliando il precipitato coll'acido solforico allungato. Si concentra il liquido contenente il solfato di giusquiamina, e vi si aggiunge un eccesso di carbonato di soda polverizzato.

In tal modo si precipita la Giusquiamina, che si priva rapidamente della soluzione alcalina, spremendola e quindi sciogliendola nell' alcool assoluto. Il liquido filtrato dev'essere trattato colla calce e col carbone animale. Si raccoglie la maggior parte dell' alcool, distillando a dolce calore dopo avere aggiunto al liquido una piccola porzione di acqua. Se la Giusquiamina non è anche perfettamente incolora, si combina nuovamente ad un acido, e si ripete il trattamento della calce e del carbone. Il prodotto che se ne ottiene è molto scarso.

La Giusquiamina pura cristallizza lentamente in aghi incolori, trasparenti, di splendore setaceo, aggruppati in stelle. È inodora, poco solubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool e nell'etere. Ha un sapore acre spiacevole, simile a quello del tabacco; è velenosissima. Applicata sull'occhio, anche in piccolissima quantità, determina una dilatazione della pupilla che dura lungo tempo. Quando è umida presenta delle reazioni alcaline. Distillata con precauzione, passa quasi intieramente inalterata. Scaldata sull' acqua, il vapore acquoso ne trascina una porzione. Gli alcali fissi idrati la decompongono col riscaldamento, sviluppandone ammoniaca. La soluzione acquosa di Giusquiamina è precipitata dalla tintura di galla.

I sali di Giusquiamina sono neutri cristallizzabili e velenosi. La loro composizione, come pure quella della Giusquiamina non sono state studiate.

**Daturina.** = È stata ottenuta dagli stessi chimici che hanno preparato la giusquiamina, trattando i semi dello stramonio (Datura stramonium) collo stesso metodo indicato per l'estrazione della base precedente, e siccome ha più tendenza di questa a solidificarsi, si separa con più facilità, per mezzo degli alcali, dalle sue soluzioni negli acidi deboli.

La sua composizione ed il suo equivalente non sono anche stati determinati.

Cristallizza dalla sua soluzione nell'alcool acquoso in bei prismi incolori molto risplendenti e riuniti in pennacchi. È ino-

dora, di sapore amaro ed acre come quello della giusquiamina. È velenosisima, e la dilatazione che produce sulla pupilla è d'una persistenza sorprendente. È poco solubile nell'acqua, poichè richiede 72 p. d'acqua bollente. La sua soluzione acquosa presenta i caratteri alcalini. La Daturina è in parte volatile, scaldata cogli alcali fissi idrati, sviluppa abbondantemente de' vapori ammoniacali. È solubilissima nell'alcool, ma non altrettanto nell' etere. I suoi sali forniscono dei bellissimi cristalli solubili nell'acqua. La loro soluzione acquosa è precipitata in fiocchi bianchi dalle basi minerali solubili.

**Atropina.** = $C^{34}H^{25}Az\,O^{6}$ — Quest'alcaloide si riscontra in tutte le parti della belladonna (Atropa belladona). Mein la estrae col seguente processo.

Si prendono 24 parti di radici secche di belladonna, provenienti da piante di due o tre anni di età; si riducono in polvere finissima, e si fanno digerire in 60 p. d'alcool a 0,86. Si prolunga il contatto per varj giorni, si spreme fortemente la massa, e si tratta nuovamente il residuo con una egual quantità di alcool. Le tinture essendo riunite e filtrate, vi si aggiunge dell'acido solforico allungato, goccia a goccia, finchè ve ne sia un leggiero eccesso. Si precipita allora del solfato di calce, per cui è necessario filtrare di nuovo il liquido. Si sottopone quindi alla distillazione, e se ne raccoglie solo un poco più della metà; si aggiunge al residuo sei o otto parti di acqua, e si riscalda per scacciarne tutto l'alcool. Si riduce il liquido restante fino al terzo del suo volume, e quando è freddo vi si aggiunge goccia a goccia una soluzione concentrata di carbonato di potassa, fin tanto che il liquido non s'intorbida più. Il miscuglio si lascia in riposo per diverse ore.

Se il liquido contiene molta atropina, dopo alcune ore si rappiglia in massa gelatinosa, che offre spesso nella massa dei punti bianchi stelliformi d'atropina cristallizzata. Si decantano le acque madri, e si dissecca il residuo fra della carta sugante; quindi si scioglie in cinque volte il suo peso di alcool, si filtra la soluzione o vi si aggiunge da sei ad otto volte il suo volume d'acqua pura. Il liquido diviene latiginoso e abbandona col riposo dei cristalli d'atropina di color giallo chiaro, che si lavano con poche gocce d'acqua e si dissecca no fra della carta sugante.

L'Atropina è bianca, cristallizza in prismi trasparenti, dotati di splendore setaceo. È inodora, solubile nell'alcool assoluto e nell' etere. È poco solubile nell' acqua; nonostante la sua soluzione acquosa è dotata di caratteri alcalini. L'Atropina non si volatilizza alla temperatura dell'acqua bollente, ma bensì ad una temperatura più alta. Scaldata all'aria libera si fonde e s'infiamma; scaldata cogli alcali fissi idrati sviluppa abbondantemente dell'ammoniaca. La sua azione sull'economia animale è estremamente energica, e come le due basi precedenti offre la curiosa proprietà di dilatare la pupilla.

L'Atropina restando in contatto dell'acqua e dell'aria, perde la proprietà di cristallizzare, e diviene solubilissima nell'acqua e dotata di un odore narcotico e nauseabondo; ma tale alterazione è poco profonda in quanto che l'alcali resta dotato delle sue proprietà venefiche, si combina agli acidi, ed è precipitato dalle sue soluzioni saline, per mezzo degli acidi, nel suo primo stato, cioè solido e cristallizzabile.

L'Atropina forma cogli acidi dei sali definiti e cristallizzabili. La giusquiamina, l'atropina, e la daturina differiscono sì poco fra loro, che uno studio profondo sulla loro costituzione condurrebbe forse alla loro riunione. Esse meritano l'attenzione dei chimici, per l'alterazione facile che gli alcali fissi idrati fanno provar loro, giacchè questa proprietà le ravvicina agli amidi.

**Solanina** — $C^{54}H^{68}AzO^{28}$

Quest'alcaloide è stato scoperto da Defosses nelle bacche della patata, (*Solanum tuberosum*).

È stato quindi riscontrato nelle bacche di moltissimi altri solani, ma specialmente in quelle della Dulcamara (*S. Dulcamara*).

Per ottenerla, basta spremere il sugo delle bacche mature delle rammentate piante ed aggiungervi dell'ammoniaca. La Solanina si precipita in polvere grigiastra. Allora si scioglie nell' alcool bollente, si scolora con un po' di carbone animale, si filtra e si evapora. La Solanina pura si deposita.

Otto l'ha estratta dai germogli delle patate, trattandoli con acqua acidulata con

acido solforico e quindi precipitando l'acido solforico e l'estrattivo per mezzo dell'acetato di piombo. Al liquido quasi scolorito si aggiunge del latte di calce in eccesso, il quale determina un deposito, che si raccoglie e si fa bollire con alcool a 80 centesimi. Coll'evaporazione di questo, si ottiene la solanina bruta, che si purifica con varie soluzioni nell'alcool.

Questa sostanza è bianca, polverulenta, di splendore perlaceo, senza azione sulla carta di curcuma; ma bensì su quella di tornasole arrossata da un'acido. Trattata colla potassa caustica fornisce pochi vapori ammoniacali, ma colla distillazione secca dell'idroclorato di solanina si ottiene un liquido oleoso, che trattato coll'idrato di calce produce del gas ammoniaco in quantità considerevole.

La Solanina si scioglie facilmente negli acidi, ed è precipitata da queste soluzioni dalle basi più energiche. La maggior parte dei suoi sali lasciano coll'evaporazione una massa simile alla gomma; il solfato solo resta in piccoli mammelloni aventi l'aspetto dei cavoi fiore.

L'azione della Solanina sull'economia animale è quella dei veleni narcotici acri. È rimarchevole l'azione paralizzante che esercita sulle membra posteriori degli animali.

## *Alcaloidi delle Rubiacee*

**Emetina** = Quest'alcaloide fu scoperto nel 1817 da Pelletier e Caventou.

Esiste già formato in diverse varietà d'ipecacuana del commercio provenienti dalla *Cephelis ipecacuanha*, dalla *Psychotria emetica*, dalla *Richardia scabra* ec.

Per ottenere l'Emetina, Pelletier indica il metodo seguente.

Si fa digerire l'ipecacuana polverizzata nell'etere, alla temperatura di 30°, fintanto chè questo, essendo convenientemente rinnovato, non toglie più alcun principio all'ipecacuana; allora si tratta con alcool, scaldando fino a 80°; si evaporano le soluzioni alcooliche a bagno maria, e si versa dell'acqua sul residuo; dopo di che al liquido filtrato si mescola un'eccesso di magnesia e si porta all'ebullizione. Con questo mezzo l'emetina è tolta alle sue combinazioni, e col raffreddamento si deposita insieme alla magnesia in eccesso. Allora si lava il deposito con acqua freddissima, che s'impadronisce della sostanza colorante non combinata alla magnesia, quindi si dissecca e si tratta con alcool rettificato, che scioglie l'emetina e l'abbandona coll'evaporazione. Si purifica combinandola ad un acido, trattandone il sale col carbone animale, precipitandola nuovamente colla magnesia e raccogliendola coll'alcool.

In questa operazione l'etere ha per iscopo di togliere la sostanza grassa dell'ipecacuana. Berzelius consiglia invece di cominciare a trattare l'ipecacuana coll'etere e l'alcool, di porla immediatamente in contatto dell'acido solfurico debole, che scioglie l'emetina, la gomma e l'amido della radice; quindi precipitare l'alcaloide per mezzo della magnesia e purificarlo nel modo che abbiamo accennato di sopra.

L'Emetina è bianca, polverulenta, inalterabile all'aria, di un sapore leggiermente amaro ed ingrato; è poco solubile nell'acqua fredda, più solubile nell'acqua bollente, solubilissima nell'alcool, insolubile nell'etere. Scaldata dolcemente si fonde fra 46° e 48°, un calore più forte la decompone. L'acido nitrico la trasforma in acido ossalico. In dose di $^1/_{16}$ di grano agisce come vomitiva, ma in dose di due a quattro grani è venefica.

La maggior parte dei suoi sali sono incristallizzabili, soltanto i sali acidi ottengonsi talvolta cristallizzati. Sono quasi tutti solubili nell'acqua e dotati di sapore acre ed amaro. L'infusione di noce di galla, o di qualunque altra scorza contenente l'acido tannico, precipita l'emetina dai suoi sali allo stato di combinazione insolubile, onde può servire di antidoto nei casi di avvelenamento prodotti da questa base.

**Caffeina o teina.** = $C^8H^5Az^2O^2$. — Quest'alcaloide esiste specialmente nel caffè, ma è stato riscontrato ancora nel tè e nei frutti di alcune altre piante.

Il miglior processo per estrarlo dal caffè consiste nel trattare questi semi coll'acqua bollente, e di aggiungere alla decozione, mentre è sempre calda, dell'acetato di piombo e del litargirio in polvere finissima. Si fa bollire il miscuglio fintantochè il liquido seguita ad essere precipitato in

giallo dall'acetato di piombo basico. Quando non è più precipitato, si getta il miscuglio su di un filtro e si aggiunge con precauzione dell'acido solforico allungato al liquido filtrato, poi dopo aver separato il solfato di piombo, si evapora a cristallizzazione. Le acque madri forniscono dei nuovi cristalli coll'evaporazione. Si può estrarre collo stesso processo dal tè.

La Caffeina cristallizza in aghi sottili, bianchi e setacei, i quali esposti alla temperatura di 100° perdono due equivalenti di acqua di cristallizzazione e divengono friabili. Sono amari, si fondono a 177° e si sublimano a 384° senza decomporsi. I cristalli seccati a 120°, si sciolgono alla ordinaria temperatura in 98 parti di acqua, in 97 di alcool ed in 194 di etere. Si sciolgono bene nell'acqua bollente. Una soluzione acquosa di Caffeina saturata coll'ebullizione, si rappiglia col raffreddamento in una poltiglia composta di finissimi aghi. La soluzione acquosa di Caffeina non è precipitata da alcun reagente, eccettuato il tannino. La Caffeina possiede dei caratteri basici deboli. Sciogliendola fino a saturazione negli acidi cloridrico e solforico diluiti, si ottengono de' grossi cristalli regolari d'idroclorato e di solfato di Caffeina, i quali però si decompongono colla massima facilità.

## *Alcaloidi delle Colchicacee*

**Veratrina**.=$C^{34}H^{22}AzO^{6}$.— Questo alcaloide fu scoperto nel 1819 da Pelletier e Caventou in Francia, e da Meisner in Germania. Esiste nell'elleboro bianco (*Veratrum Album*) e nei semi di sabadiglia (*Veratrum Sabadilla*).

Per ottenere la Veratrina dai semi di sabadiglia, convien seguire il metodo indicato da Couerbe, che è il solo per mezzo del quale si possa ottenere pura. Si pongono i semi di sabadiglia in macerazione nell'alcool, quindi si spremono, e coll'evaporazione si riduce ad estratto la tintura alcoolica ottenuta; si scioglie l'estratto nell'acido solforico allungato, si scalda con del carbone animale, e si precipita con un alcali. Questo precipitato è formato di Veratrina, di sabadillina, d'un'altro alcaloide, e di due altre sostanze non alcaline e di natura gommoresinosa. Per separarne la Veratrina, si ridisciogliè nello acido solforico allungato, e vi si aggiunge dell'acido nitrico finchè non vi si forma più alcun precipitato nero. Il liquido filtrato è quindi precipitato da una soluzione allungata di potassa; si lava, si dissecca e si scioglie questo precipitato nell'alcool assoluto; poi dopo avere evaporato, si ripiglia coll'acqua bollente, che lascia la Veratrina ed una delle sostanze non alcaline e scioglie la sabadillina e l'altro alcaloide. Per mezzo dell'etere, si ottiene la Veratrina dal residuo.

La Veratrina è una sostanza solida, bianca o bianco verdastra, friabile, di apparenza resinosa, inodora, ma introdotta nelle narici cagiona de' violenti starnuti. Si fonde a 115°, è insolubile nell'acqua e nei liquidi alcalini, è solubilissima nell'alcool, pochissimo solubile nell'etere.

L'acido nitrico concentrato colorisce la Veratrina, prima di rosso scarlatto, poi di giallo; l'acido solforico concentrato posto in contatto con essa si colora prima di giallo, poscia di rosso sanguigno, e infine di violetto.

La Veratrina è una delle sostanze più acri che si conoscano; in piccola dose provoca il vomito e purga considerevolmente.

I sali di Veratrina posseggono un sapore stittico e sono neutri.

L'Idroclorato è solubile nell'acqua e cristallizza in aghi cortissimi.

Il Solfato cristallizza in aghi quadrilateri. Si ottiene trattando a caldo la veratrina coll'acido solforico allungato.

**Sabadillina**=Quest'alcaloide è stato trovato da Couerbe nelle stesse sostanze nelle quali si riscontra la veratrina, ma vi esiste in minor quantità. Si ottiene ripigliando coll'acqua bollente la veratrina impura precipitata con un alcali: essa cristallizza quasi completamente col raffreddamento. Se si concentrano le acque madri, si ottengono delle gocce oleose che si rappigliano col raffreddamento in una massa bruna e fragile, che Couerbe riguarda come della Sabadillina monoidrata, a cui assegna la seguente composizione

$$C^{20}H^{16}AzO^{5},HO.$$

La Sabadillina è solida, incolora, di sapore acre, e cristallizzabile in prismi esa-

goni. Si fonde a 200° in una massa resinoide; una temperatura più alta la decompone. È solubile nell'acqua bollente, pochissimo nell'acqua fredda e insolubile nell'etere. Gli acidi concentrati la distruggono.

**Colchicina** = È stata scoperta da Geiger e Hesse nel colchico autunnale (*Colchicum autumnale*). Per otteneria si trattano i semi di questa pianta con alcool acidulato da un poco d'acido solforico, si precipita il liquido con della calce, e dopo averlo filtrato si satura di nuovo con acido solforico. Dopo avere scacciato l'alcool e aver decomposto il liquido con un eccesso di carbonato di potassa, si dissecca il precipitato, si scioglie nell'alcool, e si evapora il liquido dopo averlo scolorito con del carbone animale.

La Colchicina cristallizza in prismi disgiunti, incolori, di sapore amarissimo ed aspro. Si fonde ad una bassa temperatura, è solubile nell'acqua, l'alcool e l'etere.

L'acido nitrico la colorisce di azzurro o di violetto cupo, poi di verde e di giallo. L'acido solforico la colorisce di scuro e non di violetto, e ciò permette di distinguerla dalla veratrina.

**Gervina**=$C^{60}H^{45}Az^{2}O^{5}$=Questa base è stata trovata da Simon nella radice dell'elleboro bianco (Veratrum album) insieme alla veratrina ed alla sabadillina.

Per estrarla, si tratta l'estratto alcoolico della radice d'elleboro bianco con acido cloridrico allungato, e si precipita col carbonato di soda. Si scioglie il precipitato nell'alcool, e si scolora col carbone animale; quindi si concentra la soluzione in modo che per raffreddamento si rappigli in massa cristallina. La veratrina, che non ha cristallizzato, si toglie colla pressione della massa e con delle lavature con alcool freddo. Il residuo disseccato, e quindi fatto cristallizzare consiste in Gervina pura. La Gervina è bianca, cristallina, fusibile, infiammabile, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool.

## *Alcaloidi delle Ranuncolacee*

**Delfina.** = Quest'alcaloide fu scoperto nel 1819, da Lassaigne e Freneullie, nei semi della Stafisagria (*Delphinium Staphisagria*)

Secondo Couerbe, la Delfina, può ottenersi allo stato puro col seguente processo. Si trattano i semi di stafisagria con alcool, quindi si evapora il liquido alcoolico e si tratta il residuo con acido solforico allungato; si precipita la soluzione filtrata con un'alcali, si dissecca il precipitato, si scioglie nell'alcool e si tratta con carbone animale. Il liquido filtrato somministra la Delfina coll'evaporazione. Una libbra di semi fornisce con questo processo da 50 a 55 grani di questo alcaloide. Si purifica sciogliendolo nell'acido solforico allungato, e aggiungendo alla soluzione, goccia a goccia dell'acido nitrico, che precipita una sostanza bruno-cupa e scolora il liquido. Dopo ventiquattr'ore si decanta il liquido chiaro, si precipita con una soluzione allungata di potassa e si riprende il precipitato coll'alcool. Questo fornisce coll'evaporazione una sostanza resinoide, giallastra e molto alcalina, che si lava con acqua e quindi si tratta con etere. Questo non scioglie che la Delfina, e lascia indisciolta una sostanza che Couerbe chiama *Stafisano*.

La Delfina è giallastra, incristallizzabile resinoide, quasi bianca in polvere, d'un sapore abbruciante e persistente, fusibile a 120° e non volatile. I suoi sali sono perfettamente neutri, ma non sono anche stati studiati.

**Aconitina.** — Esiste nell'aconito napello (Aconitum napellus). Si ottiene dal sugo delle foglie fresche di questa pianta o dall'estratto alcoolico delle foglie disseccate, con un processo analogo a quello indicato per l'estrazione della delfina. Cristallizza dalla sua soluzione nell'alcool acquoso in grani bianchi. Si ottiene sovente anche in massa compatta, trasparente e vetrosa. È inodora, ma possiede un'amarezza e un acrimonia molto persistenti. È sommamente venefica ed ha la proprietà di dilatare la pupilla. È poco solubile nell'acqua fredda, solubilissima nell'alcool e nell'etere È fusibilissima e non volatile. I suoi sali non cristallizzano.

## *Altri Alcaloidi*

**Piperina o Piperino.** $C^{34}H^{19}AzO^{4}$

Quest'alcaloide fu scoperto da Oerstedt nel 1820, ed esiste nelle diverse varietà di pepe (*Piper nigrum*, *longum* ec. ec.)

Si estrae ordinariamente dal pepe bianco facendone un'estratto alcoolico con alcool a 0,83. Si tratta l'estratto con un lissivio di potassa, che scioglie la resina e lascia il piperino impuro. Si purifica quest'ultimo lavandolo con alcool e facendolo cristallizzare nell'alcool concentrato.

Il Piperino cristallizza in prismi bianchi trasparenti, quadrilateri; con una cristallizzazione rapida si ottiene in aghi fini e leggieri. Si fonde a 100°, non è volatile, ed alla distillazione fornisce de'prodotti ammoniacali. È insolubile nell'acqua fredda, poco solubile nella bollente, facilmente solubile nell'alcool, da cui è precipitato per mezzo dell'acqua È poco solubile nell' etere. È un' alcaloide debole, che non ha azione sulla carta reattiva di tornasole, ma si combina però agli acidi. Il suo idroclorato forma coi percloruri dei composti doppj, d'una composizione costante.

**Menispermina e Paramenispermina.**=$C^{15}H^{12}AzO^{2}$.

Queste due basi esistono ambedue nella così detta galla di levante, frutto del *Menispermum cocculus*, dove sono state trovate da Pelletier e Couerbe. Hanno la stessa composizione.

La Menispermina è una sostanza cristallina, bianca, fusibile a 120°, decomponibile ad un alta temperatura, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, nell'etere, e negli acidi, coi quali forma dei sali cristallizzabili.

La Paramenispermina è cristallina, fusibile a 250°, e volatile sotto forma di vapori bianchi, che si condensano coll' aspetto della neve. È insolubile nell'acqua, poco solubile nell'etere, solubile nell'alcool e negli acidi allungati, ma non produce dei sali cristallizzati.

Per ottenere questi due alcaloidi, si tratta l'estratto alcoolico delle galle di levante con acqua bollente, e si filtra il liquido sempre caldo, il quale col raffreddamento deposita dei cristalli di picrotossina. (1) Si riprende la parte insolubile nell'acqua bollente, con acqua acidulata; si precipita con un alcali, e il precipitato trattato prima coll'alcool, che ne separa una sostanza giallastra, è inseguito sciolto nell'etere, che lascia cristallizzare la Menispermina. La Paramenispermina si ottiene sciogliendo nell'alcool assoluto la sostanza viscosa che l'etere non ha potuto sciogliere; si evapora la soluzione, e l'alcaloide cristallizza per raffreddamento.

Esistono diversi altri alcaloidi, ma non sono di grande importanza nella scienza, sia perchè la loro costituzione non è anche ben conosciuta, sia perchè non presentano proprietà rimarchevoli, nè hanno ricevuto alcuna utile applicazione. Perciò noi ci limiteremo a menzionarli.

**Glaucina** si ottiene dal *Glaucium luteum*

**Coridalina** . . . dalla *Corydalis bulbosa*

**Dafnina**. . . . . dalla scorza di varie specie di *Daphne*

**Fumarina**. . . . dalla *Fumaria officinalis*

**Sanguinarina** . . dalla *Sanguinaria canadensis*

**Crotonina** . . . dai semi di *Croton tiglium*

**Euforbina** . . . dalla resina di *Euforbio*

**Asarina** . . . . dall' *Asarum Europoeum*

**Convolvulina** . . dalla radice del *Convolvulus Scammonia*

(1) Faremo parola di questa sostanza trattando dei principj immediati neutri.

Digitized by Google

**Curarina** . . . . dal *Curara*, sostanza vegetabile di cui si servono gl' Indiani per avvelenare le loro frecce. (1)

**Armalina** . . . . dai semi del *Peganum Harmala*, nei quali esiste combinata all'acido fosforico. Will e Warrentrapp ne hanno determinato la composizione, e le assegnano la formola $C^{24}H^{26}Az^{2}O$.

**Limonina** . . . . dai semi del *Limone*, ai quali comunica il suo sapore amaro.

**Pelosina** . . . . dalla radice del *Cisampelus pareira*

**Teobromina** . . dai semi del Caccao (*Theobroma Cacao*).

## SEZIONE IV.

PRINCIPJ IMMEDIATI NEUTRI

In questa sezione noi porremo tutti quei principj organici non organizzabili, che non presentando caratteri acidi o alcalini distinti, hanno una costituzione che li allontana dai derivati neutri de' carburi d'idrogeno di cui abbiamo già parlato, e che abbiamo veduto altro non essere che prodotti della idratazione e dell' ossidazione de' carburi medesimi.

Le sostanze di cui dobbiamo ora trattare, si distinguono da questi derivati per essere fisse e decomponibili per mezzo del calore, per avere ordinariamente un equivalente più considerevole, e per contenere quasi sempre una proporzione molto più grande di ossigeno. Noi le divideremo in due ordini, secondo che contengono o no dell' azoto.

(1) Il Curara è uno dei più energici veleni che si conoscano. Ci sovviene di essere stati testimoni de'suoi effetti sull'economia animale, nel laboratorio Pelouze a Parigi. Una sola goccia di questa sostanza essendo stata iniettata in un' arteria d' un coniglio, produsse istantaneamente la morte, come se l' animale fosse stato colpito dal fulmine.

### ORDINE I.

### Principj immediati neutri non azotati

—

### GENERE I.

## Principj immediati neutri di natura grassa

**Colesterina**.=$C^{56}H^{52}O$. — Questa sostanza è propria al regno animale, e si riscontra nel sangue, nel cervello, e specialmente nella bile, da cui si separa in certe malattie per costituire delle concrezioni che hanno ricevuto il nome di *Calcoli biliari*.

Questi calcoli si distinguono da quelli che si depositano nella vessica, per la loro tessitura cristallina, la loro fusibilità, e per la facilità colla quale si sciolgono nell' alcool e nell' etere. Il siero del sangue disseccato, e il torlo dell' uovo forniscono pure della Colesterina, quando vengono trattati coll' etere.

Per ottenere questa sostanza allo stato puro, si trattano coll' alcool bollente i cal-

coli biliari ridotti in polvere. Col raffreddamento della soluzione la Colesterina si rappiglia in lamine cristalline e trasparenti. Volendo filtrare la soluzione alcoolica della Colesterina, onde liberarla dalle impurità che l'accompagnano nei calcoli biliari, bisogna impedire, per mezzo di una corrente di vapore d'alcool in ebullizione, che la Colesterina cristallizzi nel filtro. Si purifica dagli acidi grassi coi quali è mescolata, trattandola con un lissivio di potassa.

La Colesterina si presenta sotto la forma di laminette perlacee larghe, insipide, incolore, più leggiere dell'acqua, fusibili a 137° in un liquido incoloro, che si rappiglia col raffreddamento in una massa cristallina friabilissima, lamellosa, che diviene molto elettrica col raffreddamento. Sottoposta alla distillazione fuori del contatto dell'aria, la Colesterina distilla inalterata, scaldata bruscamente, lascia un residuo alterato. I suoi vapori sono infiammabili e bruciano con fiamma fuliginosa. È insolubile nell'acqua, è appena solubile nell'alcool freddo; si scioglie in 9 p. di alcool bollente della concentrazione di 0,84, in 12 p. d'etere freddo, e in 22 d'etere bollente.

L'acido solforico concentrato la decompone, l'acido nitrico la trasforma a caldo in

**Acido Colesterico.**=Questo prodotto è stato scoperto da Pelletier e Caventou. Si prepara scaldando la colesterina nell'acido nitrico di media concentrazione, finchè la reazione continua. Il liquido acido decantato mentre è sempre caldo, deposita col raffreddamento de'cristalli che si purificano con delle ripetute soluzioni nell'alcool.

L'acido Colesterico forma degli aghi leggermente giallastri, insipidi, più leggieri dell'acqua, fusibili a 58°, che arrossano il tornasole. Il calore li decompone. È poco solubile nell'acqua, si scioglie invece con facilità nell'alcool, nell'etere e negli olj volatili.

Forma colle basi dei sali rossi, dei quali quelli a base alcalina sono solubili, e gli altri poco o punto solubili.

L'acido Colesterico ha dato all'analisi 51, 9 di carbono, 7,1 d'idrogeno, 8,5 d'azoto e 32, 4 d'ossigeno; esso contiene dunque gli elementi dell'acido nitrico.

**Ambreina**=È il principio essenziale dell'*Ambra grigia*. Si estrae da questa sostanza, nello stesso modo che la colesterina dai calcoli biliari.

È bianca, perlacea, inodora, fusibile a 30°. Si decompone in parte colla distillazione secca, è solubile nell'alcool sì a caldo che a freddo, e cristallizza coll'evaporazione della soluzione. Si scioglie pure nell'etere, negli olj grassi e negli olj essenziali.

**Acido Ambreico**=Pelletier e Caventou hanno ottenuto questo acido trattando l'ambreina coll'acido nitrico. Si prepara nel modo seguente. Tosto che non si sviluppano più vapori rutilanti nell'ebullizione dell'ambreina coll'acido nitrico, si evapora il liquido, si lava il residuo con acqua, poi si fa bollire con acqua e carbonato di piombo, si toglie il nitrato di piombo disciolto per decantazione e con delle ripetute lavature con acqua, ed infine si tratta il residuo con alcool bollente, che scioglie l'acido Ambreico e lo deposita coll'evaporazione, sotto la forma di piccole tavole giallastre.

Quest'acido è insipido, di debole odore, pochissimo solubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool e nell'etere; arrossa il tornasole, si fonde a 100°, e fornisce cogli alcali dei sali solubilissimi, e colle altre basi dei sali gialli insolubili o poco solubili. Secondo Pelletier contiene

| | |
|---|---|
| Carbono | =54,93 |
| Idrogeno | = 7,01 |
| Azoto | = 4,71 |
| Ossigeno | =33,35 |

**Castorina**=Questo principio entra nella composizione del *Castoreo*. Una soluzione di castoreo in sei parti di alcool, saturata a caldo, deposita col raffreddamento alcune sostanze grasse, e l'acqua madre somministra coll'evaporazione lenta dei cristalli di Castorina.

Purificata con diverse cristallizzazioni, questa sostanza forma degli aghi quadrilateri disgiunti e trasparenti, che posseggono a un debol grado l'odore e il sapore del castoro.

Si fonde nell'acqua bollente, e si rappiglia col raffreddamento in una massa

dura e diafana, che si lascia polverizzare. È poco solubile nell' alcool, ma solubilissima nell' etere. Si scioglie senza alterazione negli acidi allungati e negli alcali caustici.

Secondo Brandes, la Castorina forma coll'acido nitrico un prodotto analogo all'acido ambreico.

**Cera** — Con questo nome si distingue un certo numero di sostanze, che hanno un' analogia più o meno grande colla materia con cui le api costruiscono i loro alveari. Il maggior numero di esse sono di origine vegetabile, e si riscontrano sia nel polline dei fiori, sia sulla epidermide di certi frutti, di alcune foglie e di diversi cauli.

Queste varie specie di cera, benchè simili nell' apparenza, differiscono fra loro per la composizione e per le proprietà chimiche.

**Cera delle api.** — La Cera delle api costituisce le pareti degli alveoli esagoni, nei quali questi insetti depositano il miele. Si è creduto che le api ritirassero la cera dal regno vegetabile, ma oggi è dimostrato che essa è un prodotto di secrezione di questi animali, e che si forma in certe glandole situate in vicinanza del loro addome.

La Cera quando è stata fusa, è più o meno gialla; l'intensità del suo colore è generalmente in rapporto con quella del miele che le stava in contatto. Possiede un odore particolare e grato, che può variare a seconda delle piante sulle quali le api si sono nutrite. La Cera perde il suo color naturale coll' esposizione alla rugiada ed alla luce solare. Affinchè la decolorazione accada prontamente, si riduce la cera in lamine sottili, liquefacendola col riscaldamento, e colandola sopra un cilindro immerso a metà nell'acqua, che gira sul suo asse orizzontale. Lewy ha osservato coll' analisi, che la Cera imbiancata nel modo indicato contiene meno carbone e più ossigeno della cera gialla.

La Cera bianca ha un peso specifico di 0,96, è dura e fragile a 0°, ma si rammollisce col riscaldamento. Si fonde verso + 68° e non può essere disillata senza alterazione.

La Cera sembra esser formata dalla riunione di quattro sostanze diverse: la *Miricina*, la *Ceraina*, la *Cerina*, e la *Ceroleina*. Trattandola a più riprese coll'alcool bollente, si sciolgono le tre ultime sostanze, e la prima resta isolata. Col raffreddamento le ceraina e la cerina tornano allo stato solido; la ceroleina resta disciolta nell' alcool freddo e può ottenersi distillando il liquido. Non si è anche potuto separare la ceraina e la cerina in modo da isolarle ambedue, ma attaccando il loro miscuglio con un lissivio alcalino non molto concentrato, la cerina in certo modo si saponifica e la ceraina è posta in libertà. Secondo Lewy, impiegando delle soluzioni alcaline molto concentrate si giunge ad acidificare anche la ceraina e la miricina, e in tal modo a saponificare, per così dire, tutta la massa.

Secondo Iohn, la cera contiene 0,9 di principj solubili nell' alcool bollente, secondo Boissenot e Bondet non ne contiene che 0,7; secondo Lewy non contiene che 0,05 di ceroleina.

La proporzione dei principj solubili contenuti nella cera è difficile a determinarsi, giacchè la miricina è un poco solubile nell'alcool bollente, e a seconda dell' alcool impiegato e del numero dei trattamenti il residuo può variare moltissimo. Di più la cera delle api può variare essa stessa di composizione, e se ne è trovata talvolta della intieramente solubile nell'alcool bollente.

**Miricina.** — I chimici che hanno studiato questa sostanza non sono d' accordo sui caratteri che le assegnano. Essa è amorfa, bianca, assai dura, fusibile a +35 o a+37 secondo Boissenot e Boudet, e a +65 secondo Iohn. Esige 200 p. d'alcool bollente della concentrazione di 0,90 per disciogliersi, e 123 p. d'alcool puro.

È insolubile alla temperatura ordinaria. L'etere freddo non ne scioglie che $^1/_{99}$ del suo peso. L'essenza di trementina la scioglie facilmente. La maggior parte dei chimici ammettono che non può essere acidificata; nonostante Lewy ha ottenuto questo resultato, trattandola con dei lissivj alcalini concentratissimi. Trattando il sale che ne resulta con acido cloridrico, questo chimico ha ottenuto una sostanza grassa che ha chiamato *Acido Miricinico*. Lewy ha osservato che la Miricina della cera gialla e quella della cera bianca hanno la stessa composizione.

Digitized by Google

**Ceraina e Cerina.** = La Ceraina, distinta la prima volta da Boisseno! e Boudet, ed isolata nel modo che abbiamo già indicato, è bianca, solida, dura, fragile, fusibile a + 70°, e può essere distillata senza subire alcuna notevole alterazione. La sua esistenza è stata constatata da Ettling, ma è divenuta dubbiosa dopo che Lewy è riuscito ad acidificarla; perciò questo chimico riguarda il prodotto che l'alcool bollente toglie alla cera, come una sostanza omogenea alla quale dà il nome di *Cerina*. Nonostante è probabile che la Ceraina che resiste agli alcali deboli, si lasci attaccare dagli alcali concentrati, e sia per altro diversa dalla Cerina propriamente detta. Non sarebbe possibile che accadesse in questo caso qualche cosa di analogo a ciò che si osserva nel bianco di balena? La Cerina di Lewy sarebbe forse una specie salina, di cui la base abbia lo stesso radicale dell' acido?

Trattando la Cerina cogli alcali deboli si ottiene uno stearato e della Ceraina; trattando lo stesso composto con un miscuglio di calce e di potassa ad una temperatura di 220° a 230°, tutta la sostanza si trasforma in stearato. Perciò è evidente che si può supporre che la Cerina contenga dell'acido stearico già formato, e che quest'acido sia unito ad una base capace di trasformarsi in acido stearico per un semplice assorbimento di ossigeno.

La Ceraina allo stato d'isolamento sarebbe questo composto unito ad un equivalente di acqua.

Questa ipotesi rassomiglia la Cerina agli eteri composti, e la Ceraina isolata ad un alcool. Esisterebbe allora una grande analogia fra la Cerina ed i corpi grassi neutri saponificabili, e fra la Ceraina e la glicerina, e nel trattamento della Cerina con un lissivio alcalino debole accadrebbe una vera saponificazione.

Rappresentando l' acido stearico colla formola $C^{68}H^{68}O^{4}$, la composizione della Cerina di Lewy, nella ipotesi enunciata dovrebbe essere espressa nel modo seguente

$$\underbrace{\underset{\text{Ossido di Stearile}}{2(C^{68}H^{66}O)} + \underset{\text{Acido Stearico}}{C^{68}H^{66}O^{5}}}_{\text{Stearato d' ossido di Stearile}}$$

Secondo Lewy, la Cerina trattata colla potassa disciolta, forma un sapone da cui si separa, per mezzo dell'acido cloridrico, un prodotto ch'egli chiama *Acido Cerinico*. Quest'acido ha la composizione seguente.

Carbone =0,7977
Idrogeno =0,1373
Ossigeno =0,0650

Trattata con un miscuglio di calce e di potassa caustiche, la Cerina dà un sale che trattato a sua volta coll' acido cloridrico pone in libertà dell'acido stearico.

Sottoponendo la cera alla distillazione secca, essa si decompone somministrando successivamente dell'acido margarico, varj carburi oleosi della formola fondamentale $C_n H_n$, della paraffina, un miscuglio gassoso di bicarburo d'idrogeno e d'acido carbonico, e lascia un debol residuo di carbone.

Secondo le osservazioni di Ettling e di Gerhardt, i carburi liquidi cominciano a bollire a + 137°, e la loro temperatura può inalzarsi fino a 220°. Questi liquidi sono impiegati a sciogliere la cera, onde impiegarla nella pittura. Da varj anni questa distillazione si pratica in grande a Parigi, per l'uso che abbiamo indicato.

La cera delle api trattata coll'acido nitrico, somministra, secondo Gerhardt, presso a poco gli stessi prodotti dell' acido stearico. Questo chimico ha estratto dal prodotto della reazione, gli acidi oenantilico, pimelico, adipico e succinico, ma non mai dell'acido suberico.

**Cera da myrica.** = Questa sostanza è piuttosto un sevo, che della cera; è molle, fusibile a + 47°, e somministra colla saponificazione gli acidi stearico, margarico ed oleico, ed anche della glicerina. Esiste nei frutti di varie specie di *Myrica*. Secondo Boussingault, un solo albero di *Myrica cerifera* può portare fino a 12, o 13 chilogrammi di frutti all' anno, o questi frutti danno il quarto del loro peso di sevo.

Lewy avendo sottoposto questa pretesa cera all'analisi, vi ha trovato.

Carbono. =0,7423
Idrogeno. =0,1207
Ossigeno. =0,1370

**Cera della China.** — Questa cera è somministrata dal *Rhus Succedaneum*. È solida, cristallizzata, d'un bianco perlaceo, e non si fonde che a 85°. L'alcool e l'etere bollenti la sciolgono appena, ma si scioglie facilmente nella nafta. Colla distillazione dà un prodotto bianco, che differisce per la composizione dalla cera che l'ha fornito. Bollita con un lissivio alcalino si saponifica. Trattandola con dell'ossido di piombo, Lewy non ne ha potuto estrarre della glicerina. Secondo questo chimico contiene

Carbono =0,8066
Idrogeno =0,1330
Ossigeno =0,0604

La Cera della China, trattata con un miscuglio di calce e di potassa caustiche, si ossida e dà un acido che può essere separato facilmente. È di aspetto cristallino, fusibile a 80°, ed ha la seguente composizione.

Carbono — 0,7830
Idrogeno — 0,1310
Ossigeno — 0,0860

Lewy pensa che la cera della China può essere rappresentata dalla formola $C^{72}H^{72}O^{4}$, e il prodotto precedente che egli chiama *Acido Sinesico*, da $C^{72}H^{72}O^{6}$. Queste formole non potranno essere ammesse se non quando saranno appoggiate sulla capacità di saturazione dell'*Acido Sinesico anidro*.

**Cera d'ocuba.** — Questa cera è prodotta dalla *Myristica Sebifera*. Si estrae dai suoi semi trattandoli coll'acqua bollente, dopo averli polverizzati. È d'un bianco giallastro, fusibile a+36° e solubile nell'alcool bollente. Sottoposta all'analisi ha dato il seguente resultato.

C.=0,7399
I. =0,1135
O.=0,1466

**Cera di bicuiba.** — Questa Cera proviene dalla *Myristica bicuhyba* di Schott. È bianco-giallastra, fusibile a+35, solubile nell'alcool bollente. All'analisi ha dato

C.=0,7438
I. =0,1111
O.=0,1451

È molto probabile che la cera di Bicuiba sia identica con quella di Ocuba.

**Cera di carnuaba.** — Questa cera è bianca rossastra, liscia, durissima, fragile, polverizzabile, inodora e insipida. Si fonde fra 85° ed 86°.

Cede all'alcool bollente una sostanza fusibile ad 80°. Il residuo è pochissimo solubile nell'alcool e fusibile a 86. Durozier ha distillato delle quantità considerevoli di questa cera, ed ha ottenuto gli stessi prodotti della cera ordinaria: dei liquidi idrocarburati e della paraffina. Lewy l'ha trovata composta di

C.=0,8033
I. =0,1307
O.=0,0660

Il Carnuaba è una palma che cresce al Brasile. La cera che produce ricuopre le sue foglie, e se ne stacca sotto la forma di piccole scaglie perlacee. Si fonde nell'acqua per riunirla in massa.

**Cera della canna da zucchero.** — Questa cera, detta anche *Cerosia*, esiste, sotto la forma d'una polvere biancastra glauca, aderente all'epidermide che ricuopre la canna da zucchero. Esiste anche su diverse altre canne dell'America e delle Indie. Per estrarla, convien raschiare la canna da zucchero, trattare le raschiature coll'alcool freddo per togliere la clorifilla e le altre sostanze coloranti, e infine coll'alcool bollente onde sciogliere la cera. Essa si separa intieramente col raffreddamento.

La Cerosia è bianca, solida, polverizzabile, inodora ed insipida; il suo peso specifico è di 0,961, si fonde a 80°, è insolubile nell'alcool freddo, solubile a caldo nella nafta, non saponificabile. Sciolta nell'alcool a 0,90 s'idrata e può cristallizzare per raffreddamento. Il suo idrato è poco stabile e si distrugge a 76°. Lewy esprime la composizione della Cerosia colla formola

$C^{48}H^{48}O^{2}$.

La Cerosia trattata con un miscuglio di calce e di potassa caustiche, si ossida e produce l'*Acido Cerosico*. Quest' acido, separato dalla sua combinazione alcalina coll'acido cloridrico, è cristallizzato, bianco, fusibile a 93°, pochissimo solubile nell'alcool e nell'etere bollenti. La sua composizione è espressa dalla formola $C^{46}H^{46}O^{3}$.

**Cera del Giappone.**=Questa Cera ha l'aspetto della cera bianca delle api; si fonde a 43°, è insolubile nella acqua, quasi insolubile nell'alcool freddo, lotteramente solubile in questo liquido bollente, anche più solubile nell'etere. Sottoposta alla distillazione produce dell'acroleina, sostanza che indica la presenza della glicerina. Saponificata per mezzo della fusione colla potassa idrata, e decomposta cogli acidi fornisce dell'acido palmitico.

La Cera del Giappone sarebbe dunque un palmitato di glicerina, ma ciò deve essere prima confermato dall'analisi elementare.

Da quanto abbiamo detto intorno alla composizione delle varie specie di cera, resulta, che esse possono considerarsi come dei composti salini analoghi ai grassi solidi; ma poichè non anco l'analisi ha sufficientemente avvalorato questa ipotesi, e poichè d'altronde dette sostanze presentano tutti i caratteri dei principj immediati neutri, noi abbiamo creduto necessario comprenderle per ora fra questi.

GENERE II.

## Principj immediati neutri cristallizzabili

**Zucchero.**=Lo Zucchero è un principio immediato organico di natura neutra, cristallizzabile, e dotato della proprietà caratteristica di subire la *fermentazione vinosa*, cioè di trasformarsi in alcool ed acido carbonico sotto l'influenza dei fermenti.

Esistono diverse specie di Zucchero. Se ne distinguono sei e sono le seguenti.

*Lo Zucchero di canna*
*Lo Zucchero d'uva* (zucchero di fecola zucchero del miele, zucchero de'diabeti).
*Lo Zucchero di latte* o *Lattina*
*Lo Zucchero incristallizzabile*
*Lo Zucchero della segale cornuta*
*Lo Zucchero insipido.*

**Zucchero di canna.**=La formola dello Zucchero di canna allo stato cristallino è $C^{12}H^{11}O^{11}$.

La combinazione dello zucchero di canna coll'ossido di piombo presenta la composizione seguente $2PbO,C^{12}H^{9}O^{9}$; perciò la formola razionale dello Zucchero cristallizzato è $2HO,C^{12}H^{9}O^{9}$.

Questa specie di zucchero esiste nella linfa di molte piante, ma più specialmente in quella della canna da zucchero (*Arundo saccharifera*), della barbabietola (*Beta vulgaris*) e dell'acero (*Acer saccharinum*). Per estrarlo si segue un processo, che non differisce minimamente a seconda delle piante impiegate a somministrarlo. Noi descriveremo particolarmente quello che si pratica per estrarlo dalle canne, ma i processi d'estrazione dello zucchero dalle altre piante che lo contengono, sono una ripetizione presso che esatta di questo.

Dopo avere convenientemente spremuto il sugo delle canne, si evapora in apposite caldaje, avendo cura di aggiungervi una piccola quantità di calce, onde neutralizzare l'acido libero. Nell'ebullizione del liquido si solleva una schiuma composta principalmente di fecola e di frammenti di parenchima. Si separa questa schiuma a misura che si forma, e si prosegue ad evaporare il liquido in tal modo chiarificato fino a che una porzione di esso si solidifichi in parte col raffreddamento. Allora si versa il siroppo nei cristallizzatoj, e vi si lascia raffreddare.

Col raffreddamento si deposita un ammasso di piccoli cristalli granulosi e bruni di zucchero impuro, su cui rimane un siroppo molto colorito, che si conosce col nome di *melazzo* o *melassa*. Lo zucchero cristallizzato separato dal melazzo ed asciutto all'aria, costituisce quella qualità di zucchero che giunge in Europa col nome di *zucchero bruto* o *mascavato*.

Per raffinare questo zucchero, si scioglie in una certa quantità d'acqua, e si

porta all'ebullizione in apposite caldaje, dopo avervi mescolato della calce e del sangue. Una schiuma abbondante e rigonfia si forma alla superficie del liquido. Allora si arresta bruscamente l'ebullizione, e si lascia colare il siroppo chiarificato dal fondo delle caldaje guarnite di un canale a robinetto, su dei filtri di lana o di cotone, e quindi su delle casse piene di carbone polverizzato, ove si scolora ed acquista una grande limpidità. Da queste casse, il siroppo è raccolto in una caldaja chiusa e scaldata a vapore, in cui si racefà l'aria per mezzo di una grossa macchina a vapore. Quivi il siroppo si concentra convenientemente. Questa operazione dicesi *cotta*.

Terminata la cotta, il siroppo è versato in un vasto rinfrescatojo, ove si agita continuamente per impedire che cristallizzi. Quando è giunto alla temperatura di circa 50°, s'introduce in forme consistenti in coni rovesciati aventi un'apertura al loro apice. Quest'apertura dev'essere tenuta chiusa finchè il siroppo non ha cristallizzato: allora si apre e si lascia scolare la porzione incristallizzabile. Il raffinamento dello zucchero si termina con una operazione che consiste nel togliere alla base dei coni uno strato di zucchero di circa 27 millimetri d'altezza, che si rimpiazza con un altro strato di zucchero bianco ridotto in polvere, e coperto di argilla bagnata di acqua. Quest'acqua filtra lentamente attraverso il cono di zucchero, e trascina seco il siroppo incristallizzabile che era rimasto interposto. Questa operazione dev'essere ripetuta tre o quattro volte, ed esige ordinariamente trenta giorni. Allora non resta che a togliere i pani di zucchero dalle loro forme, e disseccarli nella stufa.

Lo zucchero, così preparato, si presenta sotto la forma d'una massa compatta composta di piccoli cristalli. Una soluzione di zucchero fortemente concentrata, ed evaporata lentamente somministra dei cristalli incolori, la forma dei quali è un prisma obliquo a base quadrangolare, o un prisma a sei facce a sommità diedre. Lo zucchero così regolarmente cristallizzato, è conosciuto col nome di *zucchero candito*. La densità dello zucchero è di 1.5629.

Lo zucchero è fosforescente quando si rompe nell'oscurità, è inalterabile all'aria secca, si fonde a 180°C e somministra un liquido denso, che col raffreddamento si rappiglia in una massa amorfa e trasparente, conosciuta col nome di *zucchero d'orzo*. Questa massa abbandonata a se, a capo di un certo tempo diviene opaca, e spezzata presenta un'infinità di faccette cristalline. Questo cambiamento di stato molecolare dello zucchero è molto accelerato dalla presenza dell'umidità.

Lo zucchero perde a 210° o 220°, tre equivalenti di acqua; ad una temperatura più alta produce dei gas infiammabili, dell'acido carbonico, degli olj pirogenici e dell'acido acetico, e lascia un residuo di carbone eguale al quarto del suo peso.

Lo zucchero di canna si scioglie nel terzo del suo peso di acqua fredda, ed in tutte le proporzioni nell'acqua bollente. Chiamansi *Siroppi* le soluzioni di zucchero concentrate a caldo, che hanno perduto la facoltà di cristallizzare per la lunga ebullizione a cui furono sottoposte. I siroppi si rendono immediatamente fluidissimi coll'aggiunta di $^1/_{20}$ di acido ossalico, d'acido citrico, o d'acido malico.

Lo zucchero si scioglie in 80 p. d'alcool assoluto a caldo, è pochissimo solubile a freddo in questo veicolo, ed è completamente insolubile nell'etere. L'alcool acquoso ne scioglie delle proporzioni considerevoli.

Lo zucchero accompagnato da altri alimenti è nutritivo, ma solo sarebbe incapace di mantenere la vita.

La soluzione acquosa di zucchero di canna è capace di subire la fermentazione alcoolica sotto l'influenza del lievito di birra, ma assai meno prontamente dello zucchero d'uva; e ciò perchè la prima azione del fermento è impiegata a trasformare lo zucchero di canna in zucchero d'uva. Pelouze e Kirchoof hanno provato, che questa ultima trasformazione si effettua anche per mezzo dell'acido solforico allungato, coll'ajuto del calore.

Lo zucchero di canna si scioglie nell'acido solforico concentrato, comunicandogli un color bruno. Scaldando la soluzione, lo zucchero si carbonizza in gran parte. Nel liquido resta un composto acido particolare, detto *Acido Solfosaccarico*.

Quando si fa bollire una soluzione di zucchero nell'acido solforico molto allungato, in contatto dell'aria, ha luogo assorbimento di ossigeno e formazione d'acido formico. Si produce inoltre una sostanza

bruna, insolubile nell'acqua, identica secondo Malaguti alla *Ulmina* o *acido Ulmino* (Gelna o acido Geico di Berzelius), che si forma nella putrefazione del legnoso.

L'acido cloridrico decompone parimente lo zucchero coll'ajuto del calore, mettendo in libertà del carbone. L' acido nitrico converte lo zucchero di canna in acido saccarico, acido ossalico ed acido carbonico: 100 p. di zucchero forniscono, secondo Thenard, 67 p. d'acido ossalico.

Lo zucchero secco non assorbe il cloro secco, ma il siroppo assorbe lentamente questo gas, sviluppando acido carbonico, e producendo una sostanza bruna che ritiene dell'acido cloridrico.

Il carbonato di rame, e l'acetato verde di rame si sciolgono in una soluzione di zucchero, formando dei liquidi verdi e non precipitabili dagli alcali: tutti i sali di rame e di protossido di ferro cessano di essere precipitati dagli alcali, quando si aggiunge dello zucchero alla loro soluzione acquosa. Tutte le soluzioni di rame nello zucchero abbandonano il rame col riscaldamento, sia allo stato metallico, sia allo stato d' idrato di protossido.

Lo zucchero forma dei composti definiti cogli alcali, coll'ossido di piombo e col sal comune. Questi composti hanno ricevuto il nome di *Saccarati*. Questo nome però è improprio, perchè contiene l' idea che i composti in questione sieno delle combinazioni saline. In tal modo, si attribuirebbero allo zucchero delle proprietà acide che non possiede minimamente; ed allora dovrebbesi parimente considerare come acido una delle basi più energiche, l'ossido di metile, perchè forma una combinazione cristallizzata colla barite e col cloruro di calcio.

### Combinazioni dello Zucchero di Canna colle basi

Già da lungo tempo si conosce la proprietà che possiede lo zucchero di combinarsi agli alcali e ad alcuni ossidi metallici, e di sciogliere per es. una maggior quantità di calce che non l' acqua pura. In queste combinazioni colle basi, lo zucchero cristallizzato perde un equivalente d' ossido metallico. Anche il cloruro di sodio può rimpiazzare una porzione dell' acqua dello zucchero, e formare un composto definito.

*Combinazione di zucchero e di calce.* $= HO,CaO,C^{12}H^9O^9$ — Abbandonando a un dolce calore una soluzione di zucchero nell' idrato di calce, si ottiene un liquido amaro ed alcalino che per 100 parti di zucchero contiene 50 parti di calce. Questo liquido fatto bollire, ovvero trattato con dell'alcool, precipita una combinazione di equivalenti eguali di calce e di zucchero; contiene cioè 14 p. °/° di calce.

*Combinazione di zucchero e barite* $= HO,BaO,C^{12}H^9O^9 =$ È in forma di piccoli cristalli lucidi, lamellosi, simili all' acido borico.

*Combinazione di zucchero e ossido di piombo* $= HO,PbO,C^{12}H^9O^9$ — L' ossido di piombo si scioglie in una soluzione bollente di zucchero, e col raffreddamento la soluzione precipita il composto in questione.

*Combinazione di zucchero e cloruro di sodio* $=$ $-3HO,NaCl,2C^{12}H^9O^9$ — Si ottiene, facendo evaporare spontaneamente nell' aria secca una soluzione di una parte di sal marino e quattro di zucchero di canna. Sul principio cristallizza soltanto lo zucchero, ma facendo ripetutamente cristallizzare le acque madri, ottengonsi dei cristalli deliquescenti del composto in questione, dotati di sapor dolce e salso al tempo stesso.

**Zucchero d' uva** = *Glucose* di Dumas. Sinonimi. *Zucchero d'amido, zucchero dei diabeti, zucchero dei frutti.*

La formola dello zucchero d' uva cristallizzato è $C^{12}H^{14}O^{14}.A100°$, si fonde e perde due equivalenti d' acqua.

Costituisce il principio dolce delle uve, dei fichi, e di moltissimi altri frutti. Esiste anche nel miele, e nell'orina dei diabetici. È il prodotto della decomposizione e della trasformazione di moltissime sostanze, come lo zucchero di canna, l' amido, la cellulosa e il zucchero di latte, sotto l' influenza degli acidi deboli.

Lo zucchero d' uva è meno solubile

nell'acqua fredda dello zucchero di canna, ed è assai meno dolce di questo.

Per estrarlo dalle uve, si neutralizza il loro sugo con della calce, e si chiarifica con del chiaro d' uovo; si evapora, e si lascia riposare il liquido evaporato, onde ottenerne dei cristalli.

Per estrarlo dal miele (1) o dall' uva secca, si trattano a freddo queste sostanze con dell' alcool concentrato. L' uva secca dev' essere precedentemente pestata e ridotta in poltiglia. Lo zucchero incristallizzabile si scioglie solo nell' alcool, per cui dopo aver separato la soluzione alcoolica, si spreme fortemente il residuo e si scioglie nell' acqua, quindi si neutralizza il liquido con della creta, e dopo averlo chiarificato con del bianco d' uovo si evapora fino a cristallizzazione.

Per ottenere lo zucchero dell'orina de' diabetici, si evapora questo liquido ad un fuoco moderato, fino a farlo cristallizzare per raffredamento. Si lavano i cristalli su di un filtro con dell' alcool freddo, e dopo aver ripreso il residuo con dell' acqua, si sottopone a nuove cristallizzazioni.

Lo zucchero di latte somministra del Glucose, sciogliendone 100 p. in 400 di acqua, aggiungendo al miscuglio due parti di acido solforico, ed esponendo il tutto ad una temperatura vicina a quella dell'ebullizione, durante tre o quattr'ore. Si tratta quindi il liquido con della barite o della calce per separare l' acido solforico, e si evapora il liquido filtrato fino a consistenza siropposa. Lo zucchero d' uva cristallizza a capo di alcuni giorni.

Il processo che fornisce lo zucchero d' uva in maggior quantità, e di cui si fa uso nell' industria, consiste nel prepararlo per mezzo dell' amido. Ecco come si opera.

Si fa bollire dell' amido con $^1/_{100}$ a un $^1/_{10}$ del suo peso d'acido solforico e quattro parti di acqua, durante 36 o 40 ore, avendo cura di rimpiazzare l'acqua a misura che si evapora. La massa cessa dopo un certo tempo di essere gelatinosa, e quando la soluzione acquosa d'iodio non la colorisce più di azzurro o di rossastro, (2) la trasformazione dell' amido in glucose è completa. Allora si neutralizza l'acido libero con della calce, quindi si filtra e si evapora. Una piccola quantità d' acido ossalico, per es. $^1/_{200}$, può essere sostituito con vantaggio in questa operazione all' acido solforico.

Per ottenere lo zucchero d' uva dalla cellulosa, si mescolano 12 parti di trucioli di legno, o di frammenti di carta o di cotone, con 5 parti d' olio di vetriolo diluito con una parte d' acqua, avendo cura d' evitare l' innalzamento di temperatura. Dopo 24 ore di digestione, si aggiunge alla massa una grande quantità di acqua, si fa bollire per dieci ore, e si separa l' acido come nei processi sopra descritti.

Lo zucchero d' uva non cristallizza sì distintamente come lo zucchero di canna, ma può ottenersi coll' evaporazione della sua sua soluzione alcoolica in tavole quadrangolari o in cubi trasparentissimi. È solubile in una parte e mezzo d' acqua fredda; l'acqua bollente lo scioglie in tutte le proporzioni.

Si scioglie meno rapidamente dello zucchero di canna, e forma un siroppo più fluido. È pochissimo solubile nell' alcool ad una bassa temperatura, ma a 25° C si scioglie in 8 p. d' alcool di 0,86 ed in 20 p. d' alcool assoluto. A 100° si fonde, e perde dell' acqua.

L'azione chimica degli alcali sullo zucchero d' uva è essenzialmente diversa da quella che esercitano sullo zucchero di canna. Lo zucchero d'uva si scioglie nell' acido solforico concentrato colorandolo di giallo o di bruno, e forma l' acido solfosaccarico, mentre nelle stesse circostanze lo zucchero di canna si carbonizza.

D' altra parte gli alcali che non alterano il colore dello zucchero di canna, anche alla temperatura dell' ebullizione, purchè sieno diluiti, convertono lo zucchero d' uva coll'ajuto del calore in una sostanza bruna o nera. Le combinazioni dello zucchero d'uva colla barite, la calce e l' ossido di piombo si formano con difficoltà, mentre il composto cristallino che

(1) Il miele non è che un miscuglio di zucchero d'uva e di zucchero incristallizzabile.

(2) La tinta rossastra è dovuta alla destrina, in cui la fecola si converte prima di passare allo stato di glucose, come vedremo trattando delle trasformazioni della fecola.

questo zucchero forma col cloruro di sodio, si prepara con facilità.

## *Combinazioni dello Zucchero d'uva.*

Secondo le analisi di Erdmann e Lehman, il composto di zucchero d'uva e cloruro di sodio contiene due equivalenti d'acqua, che perde a 100° C: la formola di questo composto allo stato cristallino è

$$2HONaCl,2C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Secondo Peligot, a 160° perde tre equivalenti di acqua, e lo zucchero che contiene si trova modificato.

Il composto che lo zucchero d'uva forma coll'ossido di piombo, si precipita quando si mescolano due soluzioni, una di zucchero e l'altra d'acetato di piombo contenente dell'ammoniaca. La sua composizione è rappresentata dalla formola

$$3PbO,C^{12}H^{11}O^{11}.$$

Le soluzioni di calce e di barite poste in contatto dello zucchero di uva, divengono brune quando si riscaldano.

## *Derivati dello Zucchero di canna e dello Zucchero d'uva.*

### Derivati dello Zucchero d'uva.

**Acido solfosaccarico.**= Quest'acido è stato ottenuto la prima volta da Peligot, facendo fondere a bagno maria dello zucchero d'amido cristallizzato, ed aggiungendo a poco a poco alla massa fusa, una parte e mezzo d'acido solforico concentrato.

Il prodotto dev'essere disciolto nell'acqua e saturato con del carbonato di barite, il quale precipita l'acido solforico in eccesso, mentre il solfosaccarato di barite resta disciolto. Trattando la soluzione di questo sale con dell'acetato di piombo basico, si ottiene un precipitato di solfosaccarato di piombo, il quale tenuto in sospensione nell'acqua, e decomposto con una corrente d'idrogeno solforato somministra l'acido solfosaccarico libero.

L'acido Solfosaccarico è un liquido zuccherino, leggermente acido, arrossa i colori vegetabili, non precipita i sali di barite, e forma dei sali solubili con la maggior parte delle basi. La sua soluzione è decomposta coll'evaporazione a un dolce calore, ed anche all'ordinaria temperatura nel vuoto, in zucchero ed acido solforico libero, precipitabile dai sali di barite. La composizione dell'acido Solfosaccarico non è anche stata rigorosamente determinata.

**Acido glucico.**= È il prodotto dell'azione dei lissivi alcalini sullo zucchero d'uva, all'ordinaria temperatura.

Quando si satura una soluzione di calce o di barite con dello zucchero d'uva, e si abbandona il liquido a se stesso durante varie settimane, si osserva, che al termine di questo spazio il liquido non ha più reazione alcalina, e che le basi che contiene non possono più esser precipitate da una corrente di gas acido carbonico. Aggiungendo alla soluzione dell'acetato di piombo basico, si ottiene un precipitato bianco voluminoso, che decomposto coll'idrogeno solforato fornisce l'acido acquoso.

Quest'acido gode di una grande solubilità nell'acqua, seccato nel vuoto presenta una massa non cristallina simile al tannino.

Attira avidamente l'umidità dell'aria; la sua soluzione possiede un sapore decisamente acido, ed arrossa il tornasole. La formola dell'acido Glucico anidro sembra essere $C^{24}H^{15}O^{15}$, la quale rappresenta due equiv. di zucchero d'uva anidro, meno sette equiv. d'acqua.

**Acido melassico.**= È il prodotto dell'azione simultanea degli alcali e del calore sullo zucchero d'uva.

Quando si mescola una soluzione di idrato di barite saturata a caldo, o una soluzione di soda o di potassa caustica con dello zucchero d'uva fuso, quest'ultimo si scioglie con forte produzione di calore, e sviluppo di vapori acquosi.

Il miscuglio prende un color bruno intenso; in principio si forma dell'acido glucico, che decomponendosi produce dell'acido Melassico. Trattando la soluzione con acido cloridrico, si precipita l'acido Melassico sotto la forma di un deposito fioccoso di color nero. Non resta allora

che a lavarlo prima con acido cloridrico molto allungato, e quindi con acqua Dumas assegna a quest'acido la formola

$$C^{24}H^{19}O^{10}.$$

Malaguti ha osservato, che col concorso dell'aria e d'una temperatura elevata, gli alcali trasformano lo zucchero in acido formico ed acido sacculmico.

### Derivati dello Zucchero di canna

**Sacculmina.** = Questa sostanza è stata ottenuta da Malaguti e Boullay, come prodotto dell'azione dell'acido solforico allungato sullo zucchero d'uva, coll'ajuto del calore. Anche gli acidi cloridrico e nitrico molto allungati possono produrla.

Si ottiene ordinariamente, facendo bollire per lungo tempo dieci parti di zucchero in 30 parti di acqua, a cui sia stato aggiunto una parte di acido solforico. La Sacculmina si deposita dalla soluzione in pagliette brune, cristalline e lucenti, ed è accompagnata da un'altro prodotto, *l'Acido Sacculmico*, da cui si separa lavandola coll'ammoniaca, che scioglie l'acido e lascia la Sacculmina pura.

**Acido sacculmico.** $=C^{10}H^{15}O^{15}$.— Quest'acido si produce nelle stesse circostanze della sacculmina. È solubilissimo negli alcali e nell'ammoniaca, a cui comunica un color bruno, e ne è precipitato dagli acidi in fiocchi bruni. Allo stato secco è una polvere bruna, leggiera, insolubile nell'alcool e nell'etere. Si converte in sacculmina per mezzo di una prolungata ebullizione nell'acqua, e perde così la sua solubilità nell'ammoniaca, senza cambiare di composizione.

Quando l'ebullizione dello zucchero di canna nell'acido solforico allungato è molto prolungata ed accade in presenza dell'aria, si produce anche dell'acido formico. (Malaguti)

Malaguti ha osservato, che l'acido Sacculmico si produce anche per l'azione degli alcali, ad un'alta temperatura e in presenza dell'aria, sullo zucchero di canna. In questo caso, la sua formazione è pure accompagnata da quella dell'acido formico.

### Azione dei lissivi alcalini sullo Zucchero di canna

Lo zucchero di canna fatto bollire in una soluzione di potassa caustica, ovvero nell'acqua di barite o di calce, non cambia di colore, nè si altera; ma se l'azione del calore si prolunga considerevolmente, esso va soggetto alle stesse alterazioni dello zucchero d'uva, e la produzione degli acidi glucico e melassico ha luogo.

Questa decomposizione dev'essere molto probabilmente preceduta dalla trasformazione dello zucchero di canna in zucchero di uva.

### Prodotti dell'azione del calore sugli Zuccheri di canna e d'uva

**Caramele o Caramella.** = $C^{12}H^{9}O^{9}$. — Lo zucchero di canna si fonde a 180° in un liquido incoloro e viscoso, che col raffreddamento si rappiglia in una massa trasparente ed amorfa, che abbiamo detto chiamarsi *zucchero d'orzo*. Ad una temperatura un po'più alta imbrunisce, a 219° o 220°, si gonfia e si converte in una massa nera, porosa, dotata di molto splendore, e conosciuta col nome di *Caramele*.

Il Caramele che si trova in commercio contiene delle quantità variabili di zucchero, ma se ne può liberare ripigliando con un po' d'acqua il prodotto bruto, e mescolando questa soluzione con dell'alcool. Questo precipita il caramele allo stato puro, e le sostanze da cui era imbrattato restano disciolte.

Il Caramele puro è una polvere nera o bruno cupa. Si scioglie facilmente nell'acqua, comunicandole un bel colore di seppia. La sua soluzione è insipida, senza reazione sui colori vegetabili, e non è capace di fermentare. È insolubile nell'alcool. La soluzione di caramele precipita i sali di barite e quelli di piombo basici.

Il Caramele è suscettibile di perdere per l'azione del calore nuova quantità di acqua, ed allora si converte in un pro-

Digitized by Google

dotto insolubile. Ad una temperatura più alta sviluppa dei gas infiammabili, e lascia per residuo un carbone voluminoso, difficile a bruciare.

Dalle analisi di Peligot resulta, che il Caramele ha la stessa composizione dello zucchero di canna combinato all'ossido di piombo. ($C^{12}H^7O^9$)

Lo zucchero d'uva somministra lo stesso prodotto nelle stesse circostanze.

**Metacetone.** $= C^6H^5O$. — Questo corpo è stato ottenuto la prima volta da Fremy, distillando un miscuglio intimo di una parte di zucchero ed 8 parti di calce polverizzata. Quando la temperatura è giunta a 140°, s'innalza rapidamente, ed allora distilla un liquido infiammabile formato da un miscuglio di acetone e di metacetone. Il Metacetone è un liquido insolubile nell'acqua, onde si mette a profitto questa proprietà per separarlo dall'acetone, che si scioglie in questo veicolo.

Il Metacetone rettificato per mezzo di ripetute distillazioni è un liquido incoloro, di odor grato, che bolle verso 84°, si mescola all'alcool e all'etere, e non si scioglie nell'acqua. Può considerarsi formato da due equiv. di acetone meno un equiv. d'acqua. Infatti

$$C^6H^6O^2 - HO = C^6H^5O$$

Un equivalente di zucchero anidro contiene gli elementi di

| | |
|---|---|
| 1 eq. d'Acetone . . . | $= C^3H^3O$ |
| 1 eq. di Metacetone . . | $= C^6H^5O$ |
| 3 eq. d'Acido Carbonico. | $= C^3 \quad O^6$ |
| 1 eq. d'Acqua . . . . | $= \quad HO$ |
| | $C^{12}H^7O^9$. |

**Prodotti dell'ossidazione degli Zuccheri di canna e d'uva**

**Acido Saccarico.** $= 5HO, C^{12}H^5O^{11}$. —Guerin Varry ha proposto di chiamarlo acido *Ossalidrico*.

Si ottiene, facendo reagire l'acido nitrico diluito sullo zucchero di canna o sullo zucchero d'uva: le proporzioni che impiegansi sono una parte di zucchero e due d'acido nitrico allungato con dieci parti di acqua. Si scalda il miscuglio finchè non si manifesta la reazione, e quando questa viene a cessare, vi si aggiunge del carbonato di calce e dell'acetato di piombo neutro. Il saccarato di piombo neutro che si precipita è quindi decomposto per mezzo dell'idrogeno solforato, e l'acido posto in libertà saturato con del carbonato di potassa. Si scolora il liquido col carbone animale, e si precipita nuovamente l'acido saccarico per mezzo dell'acetato di piombo. Dal saccarato di piombo si estrae nuovamente l'acido saccarico coll'idrogeno solforato.

L'Acido Saccarico quando è sufficientemente concentrato, è sciropposo, incoloro, e di sapore fortemente acido. Questa soluzione lascia dopo lungo tempo deporre dei cristalli incolori e solubili nell'alcool in tutte le proporzioni. Quest'acido non precipita nè i sali di barite, nè quelli di calce, ma produce nella soluzione acquosa di questi due alcali dei precipitati fiocosi, solubili in un eccesso d'acido saccarico.

Quest'acido è rimarchevole per la varietà dei composti che forma colle basi, poichè dà origine a cinque serie di sali, secondo che un equivalente, due, tre, quattro, o tutti i cinque equivalenti di acqua che vi fanno l'ufficio di base sono rimpiazzati da degli equivalenti d'ossidi metallici.

Ecco quali sono i Saccarati la composizione de'quali è conosciuta.

| | | |
|---|---|---|
| Acido Saccarico idrato. | $= 5HO,$ | $C^{12}H^5O^{11}$ |
| Saccarato ac. di potassa. | $= \frac{KO,}{4HO}$ | $C^{12}H^5O^{11}$ |
| Saccarato d'ammoniaca. | $\frac{AzH^4O,}{4HO}$ | $C^{12}H^5O^{11}$ |
| 1° Saccarato di piombo | $= \frac{2PbO,}{3HO}$ | $C^{12}H^5O^{11}$ |
| 2° D° . . . . . | $= \frac{3PbO}{2HO}$ | Id. |
| 3° D° . . . . . | $= 5PbO,$ | Id. |
| Saccarato di zinco. | $= \frac{2ZnO}{3HO}$ | Id. |

**Zucchero di latte o lattina.** = La sua formola allo stato cristallino

è $C^{24}H^{24}O^{24}$, ossia $C^{24}H^{19}O^{19}+5HO$. A 120° perde due equivalenti d'acqua, ed a 150° ne perde cinque.

Lo zucchero di latte si ottiene colla evaporazione del siero del latte fino a cristallizzazione; si purifica il primo prodotto con del carbone vegetabile, e si fa nuovamente cristallizzare a più riprese. Lo zucchero di latte cristallizza dalle sue soluzioni acquose in parallelepipedi terminati da una piramide quadrangolare; sono bianchi, semi-trasparenti, duri, sgretolano sotto i denti, e presentano una tessitura lamellosa. La loro densità è di 1,543: si sciolgono in cinque o sei parti di acqua fredda, e in 2 $^1/_2$ p. di acqua bollente, ma la soluzione non prende l'aspetto di sciroppo.

Hanno un sapore zuccherino debolissimo, ma la loro soluzione acquosa concentrata ha un sapor dolce pronunziato. Lo zucchero di latte è inalterabile all'aria, non perde di peso fino a 100°, ma al di sopra di 120° comincia a perdere dell'acqua, ed a 150° la massa fusa imbrunisce. L'etere e l'alcool non lo sciolgono minimamente; è più solubile nei liquidi acidi ed alcalini che nell'acqua pura, non precipita le soluzioni metalliche, nè è precipitato dall'infusione di noci di galla.

Gli acidi minerali allungati, come il solforico e l'idroclorico, lo convertono in zucchero di uva, per un contatto prolungato a freddo, ed assai più rapidamente coll'ebullizione. Gli stessi acidi concentrati, agendo sullo zucchero di latte danno origine alle stesse sostanze (sacculmina ed acido saccolmino) che fornisce lo zucchero di canna in queste circostanze.

Coll'ajuto del calore, l'acido nitrico converte lo zucchero di latte in un acido particolare, che ha ricevuto il nome di *Mucico* o di *Saccolattico*.

Sugli ossidi metallici facilmente riducibili, lo zucchero latte agisce come lo zucchero di canna e quello di uva; gli ossidi superiori sono ricondotti allo stato di protossido o ridotti allo stato metallico, e nel tempo stesso si forma dell'acido formico.

La presenza dello zucchero di latte nelle soluzioni metalliche, impedisce la precipitazione di varj ossidi per mezzo degli alcali. Una soluzione di zucchero di latte mescolata con dell'ossido di piombo, imbrunisce quando si porta all'ebullizione; ma quando la temperatura non oltrepassa 60° resta incolora e contiene due composti di lattina e d'ossido di piombo, le formole dei quali sono secondo Berzelius

$$PbO,C^{24}H^{19}O^{19}, e$$
$$10PbO,C^{24}H^{19}O^{19}$$

Quando si espone il latte ad una temperatura di 34° o 40°, questo liquido subisce la fermentazione vinosa, e produce quindi dell'alcool. È molto probabile che in tale azione la lattina si converta prima in zucchero d'uva, sotto l'influenza di un'acido libero che si forma prima che il liquido cominci a fermentare, e che coagula il latte. D'altronde, già da lungo tempo si conosce che il caseo è capace di far fermentare lo zucchero d'uva.

## *Derivati dello Zucchero di Latte.*

**Acido mucico**=$2HO,C^{12}H^8O^{14}$= È il resultato dell'azione dell'acido azotico sulla lattina. È stato scoperto da Scheele.

Si ottiene facendo reagire a caldo quattro parti d'acido nitrico della densità di 1,42, diluito con una parte di acqua sopra una parte di zucchero di latte.

Questa reazione si eseguisce benissimo in una capsula di porcellana. Si scalda finchè l'effervescenza abbia cessato intieramente: allora l'acido mucico si deposita col raffreddamento del miscuglio.

In questa reazione un equivalente di zucchero di latte cristallizzato, associandosi dodici equivalenti d'ossigeno e perdendo quattro equivalenti di acqua, produce due equivalenti d'acido mucico cristallizzato. Difatto

$$C^{24}H^{24}O^{24}+O^{12}-4HO=2(C^{12}H^{10}O^{16})$$

L'acido Mucico così ottenuto è una polvere bianca e cristallina, che sgretola sotto i denti; il suo sapore è debolmente acido, si scioglie in sei parti di acqua bollente, è insolubile nell'alcool, e non si scioglie che in piccolissima quantità negli acidi allungati. La sua soluzione acquosa arrossa il tornasole. Si scioglie nell'acido solforico concentrato, comunicandogli

un bel color cremisi; scaldando il miscuglio, l'acido mucico si carbonizza, ma nel tempo stesso si forma un' acido coniugato, composto dagli elementi dell' acido mucico e dell' acido solforico; e difatto, se si neutralizza il liquido con della barite, una grande quantità di questa base resta disciolta.

**Mucati**=L'acido Mucico è bibasico. I due equivalenti di base dei suoi sali sono ora rappresentati da due equivalenti d'ossido metallico, ed ora da un equivalente d'ossido metallico ed uno di acqua.

I Mucati a base alcalina sono solubili nell'acqua, mentre quelli che contengono una terra alcalina o un ossido metallico propriamente detto sono insolubili.

Malaguti ha ottenuto il Mucato d'ossido d'etile o *Etere Mucico*, sciogliendo a dolce calore una parte di acido mucico in quattro parti d'acido solforico concentrato, aggiungendo al miscuglio divenuto bruno 4 p. di alcool di 0,814, e abbandonandolo a se stesso per 24 ore. La massa si rappiglia in una poltiglia bianca e cristallina, impregnata da un liquido acido e nero, la quale gellata sopra un mattone nuovo lascia assorbire la parte liquida, nel mentre che i cristalli di etere mucico restano alla superficie.

Si purificano facendoli ripetutamente cristallizzare nell' alcool. La loro composizione è espressa dalla formola

$$\frac{+}{2AeO,M}$$

**Acido Mucico modificato** — L' acido mucico acquista delle proprietà molto differenti, per una prolungata ebullizione della sua soluzione acquosa concentrata.

Le sue proprietà acide divengono molto più distinte, e i suoi sali differiscono dai mucati ordinarj per le loro proprietà fisiche. Malaguti ha osservato, che l' acido mucico modificato contiene un' equival. d' acqua di più dell' acido mucico ordinario.

**Acido Piromucico**=$HO,C^{10}H^5O^5$. —Quest' acido si ottiene colla distillazione secca dell'acido mucico.

L' acido mucico si decompone in sei equiv. d' acido piromucico, due di acido carbonico, e sei di acqua.

Infatti

$C^{10}H^4O^6$=Acido Piromucico
$H^6O^6$=6 eq. d'Acqua
$C^2\ \ O^4$=2 eq. d'Acido Carbonico

$C^{12}H^{10}O^{16}$= Acido Mucico.

L' acido Piromucico cristallizza in aghi allungati bianchi e lucenti, che entrano in fusione a 130°C, e si volatilizzano ad una temperatura maggiore, senza lasciare residuo. È solubile in 27 p. d'acqua fredda, ed in 4 p. d' acqua bollente. Si scioglie con facilità nell' alcool, e non è alterato dall'acido nitrico; forma una serie di sali monobasici, fra i quali è compreso l'*Etere Piromucico*, che è solido

($AeO,C^{10}H^5O^5$).

Quest' etere assorbe 4 equiv. di cloro e diviene liquido senza dar luogo alla formazione dell' acido cloridrico. Il composto che si produce è stato chiamato da Malaguti *Etere Cloropiromucico*, ed è dotato della seguente composizione

($C^{14}H^8Ch^4O^6$),

**Zucchero di segale cornuta** — Trattando con acqua l' estratto di segale cornuta, Wiggers ha ottenuto un liquido zuccherino, che evaporato a consistenza sciropposa deposita dei prismi quadrangolari, a base romba, terminati da una sommità diedra, incolori, trasparenti, solubili nell' acqua e nell' alcool, insolubili nell' etere. In contatto del lievito di birra questi cristalli subiscono la fermentazione vinosa, e si decompongono in alcool ed acido carbonico. Col riscaldamento si fondono, quindi si carbonizzano, spandendo l' odore del caramele. L' acido nitrico li trasforma coll' aiuto del calore in acido ossalico. Portati all' ebullizione in una soluzione d' acetato di rame, non precipitano il protossido di rame, ed è questa la sola proprietà che distingue questa specie di zucchero dallo zucchero di canna. Le analisi di Pelouze e di Liebig conducono alla formola $C^{12}H^{13}O^{13}$, che non differisce da quella dello zucchero d'uva che per contenere un' equivalente d' acqua di meno.

**Zucchero insipido**—L'orina degli individui affetti dal *diabete insipido*, somministra coll'evaporazione, una quan-

lità considerevole di cristalli insipidi, dotati della proprietà di subire la fermentazione alcoolica. Questo zucchero insipido portato all' ebullizione con $^1/_{10}$ d'acido solforico ed una quantità sufficiente d'acqua, acquista il sapore e le proprietà dello zucchero d' uva.

**Zucchero incristallizzabile**=Con questo nome si distingue quella specie di zucchero in cui si trasforma lo zucchero di canna, quando si fa lungamente bollire la sua soluzione, rinnovando continuamente l' acqua a misura che si evapora. Invano allora si porta il liquido a consistenza sciropposa; esso ha perduto la proprietà di cristallizzare. È molto probabile che questo nuovo prodotto non differisca dallo zucchero di canna che per una quantità più o meno grande d'acqua.

Lo zucchero incristallizzabile è contenuto naturalmente nel miele, misto allo zucchero d'uva. Non esiste nè nella canna, nè nella barbabietola, nè nell' acero, e quello che fa parte del melazzo proviene dalla decomposizione dello zucchero cristallizzabile.

## *Azione dei fermenti sullo Zucchero.*

Lo zucchero sotto l' influenza dei fermenti va soggetto a delle trasformazioni molto rimarchevoli, le quali differiscono a seconda della qualità del fermento che le ha indotte, e delle condizioni nelle quali l' azione s' è prodotta. Quattro sono le principali fermentazioni a cui va soggetto lo zucchero, e sono l'*Alcoolica*, la *Viscosa*, la *Lattica* e la *Butirrica*. Abbiamo già esaminato le circostanze che operano la conversione dello zucchero in alcool; ci resta ora a studiare le tre ultime fermentazioni.

### Fermentazione Viscosa

Con questo nome si distingue quella modificazione spontanea dei vini bianchi, che li rende viscosi e di aspetto quasi oleoso, e che si produce ancora molto spesso nelle pozioni, o nei giulebbi contenenti dell'acqua, dello zucchero, e qualche altra sostanza organica. Questi liquidi prendono allora l'aspetto glutinoso del chiaro d'uovo. Il sugo delle barbabietole, delle carote, delle cipolle ec. esposto ad una temperatura di 30° a 40°, subisce la stessa alterazione.

Desfosses ha osservato, che per eccitare la fermentazione viscosa, basta far bollire del lievito di birra con dell' acqua, sciogliere dello zucchero in questa decozione precedentemente filtrata, finchè la soluzione segni 6°, o 8° al pesa sciroppi, e mantenere il liquido in un luogo caldo. Esso prende rapidamente l'aspetto di una densa mucillaggine, e lascia sviluppare dell'acido carbonico e del gas idrogeno. Peligot s'è assicurato, che questa trasformazione è accompagnata dallo sviluppo di un nuovo fermento globulare, capace a sua volta d' indurre la fermentazione viscosa nei liquidi zuccherini.

Quando un liquido ha subito la fermentazione viscosa, se ne può separare il nuovo principio formatosi, a cui deve la sua viscosità, filtrando il liquido, ed evaporandolo ad una bassa temperatura. Questa sostanza è in lamine semi-trasparenti, di sapore sciocco, solubile nell'acqua, ma assai meno della gomma arabica. Essa produce una mucillaggine molto più densa di quella di quest' ultima sostanza.

L' acido nitrico la trasforma completamente in acido ossalico.

I cambiamenti che lo zucchero prova nel dare origine a questa sostanza sono poco conosciuti. D' altronde essa non è anche stata analizzata.

Gli acidi cloridrico, solforico, e solforoso, l'allume ed il tannino impediscono la fermentazione viscosa, precipitando il fermento.

Sembra che il fermento più atto a indurre la fermentazione viscosa consista nella parte solubile del glutine, giacchè facendo bollire questa sostanza nell'acqua, e filtrando, si ottiene un liquido eminentemente atto a questo genere di fermentazione. La parte insolubile del glutine sembra invece più idonea alla fermentazione alcoolica.

I vini rossi vanno esenti dalla fermentazione viscosa, perchè contengono del tannino, che gode della proprietà di precipitare il fermento a misura che si produce. Perciò, volendo preservare i vini bianchi dalla dannosa loro proprietà di subire la fermentazione viscosa, basta aggiungervi del tannino.

La fermentazione viscosa è sempre accompagnata dalla produzione di un prin-

cipio cristallino di sapor dolce, conosciuto col nome di *Mannite*, perchè esiste naturalmente nella manna. Anche l'acido lattico si produce in piccola quantità in questa fermentazione.

**Fermentazione Lattica.**

Secondo Boutron e Fremy, quasi tutte le sostanze organiche azotate, sia che provengano dalle piante o dagli animali, possono, quando sono state modificate dall'aria, determinare la fermentazione lattica. L'ossigeno adunque non interviene, che come mezzo di trasformazione della sostanza organica in fermento. La diastasi ed il caseo sono le sostanze azotate più atte a subire questo cambiamento.

Le sostanze che colla fermentazione possono somministrare l'acido lattico sono lo zucchero di canna, lo zucchero d'uva, la destrina, lo zucchero di latte, e tutti gli altri zuccheri, materie che non differiscono, quanto alla composizione, dall'acido lattico se non per contenere qualche equivalente di più o di meno di acqua. Dunque la fermentazione lattica consiste in un semplice cambiamento molecolare, accompagnato da una perdita o da una fissazione di acqua.

Il latte dei mammiferi contiene in se gli elementi necessarj per subire la fermentazione lattica, quando venga abbandonato a se stesso. Difatto, esso è un liquido acquoso, che tiene disciolto del caseo e dello zucchero di latte. Col concorso dell'aria, il caseo si trasforma in fermento, ed eccita la conversione della lattina in acido lattico. L'acido lattico prodotto coagula il caseo, ed allora questo cessa di agire sulla lattina, e la produzione dell'acido lattico viene a cessare. Però, se si satura l'acido lattico formato, il caseo si ridiscioglie, e la fermentazione ricomincia. Così avviene, saturando il latte inacidito con del bicarbonato di soda: di più quando in questo modo si sarà distrutto lo zucchero di latte, se ne potrà aggiungere al liquido, e così si riuscirà a trasformare per mezzo dello stesso fermento delle quantità considerevoli di lattina.

Tutti gli agenti che arrestano la fermentazione alcoolica, producono lo stesso effetto sulla fermentazione lattica.

**Acido lattico.**=$HO,C^6H^5O^5$.

Nella sua combinazione coll' ossido di zinco.

$C^6H^5O^5$.

Quest'acido fu scoperto da Scheele nel siero del latte. Berzelius l' ha riscontrato in varj umori animali, ed in particolare nell'orina umana. Accompagna ordinariamente i prodotti della fermentazione viscosa; si riscontra nelle farine avariate, e nei cereali che hanno fermentato. È l'unico prodotto della fermentazione lattica.

Si conoscono varj processi per ottenerlo. G. Gay-Lussac e Pelouze l' hanno estratto dal sugo di barbabietola, col metodo seguente.

Si abbandona alla fermentazione il sugo di barbabietola, per lo spazio di due mesi, in una stufa a 25° o 30° di calore. Al termine di quest'epoca si chiarifica il sugo, e si evapora a consistenza di siroppo. Una moltitudine di cristalli di manolite, vi si depositano. Si separano questi cristalli, e si tratta il residuo con alcool, il quale scioglie l' acido lattico, separandolo da un gran numero di sostanze diverse.

L' estratto alcoolico trattato con acqua lascia un nuovo deposito. Si satura la soluzione acquosa con carbonato di zinco, onde ne resulta un precipitato abbondante di sostanze estranee. La soluzione di lattato di zinco cristallizza per mezzo di una conveniente concentrazione; se ne raccolgono i cristalli, e si fanno bollire nell'acqua, insieme a del carbone animale precedentemente lavato con acido cloridrico. La soluzione filtrata ancora bollente deposita dei cristalli bianchissimi di lattato di zinco, i quali devono esser raccolti e lavati con alcool bollente, in cui sono insolubili. Allora si decompongono con acqua di barite; si filtra il liquido e si decompone il lattato di barite nuovamente formato per mezzo di una sufficiente quantità di acido solforico. Si filtra di nuovo, si evapora a dolce calore, e si termina di evaporare nel vuoto secco. Finalmente, agitando il residuo con etere solforico, che scioglie l'acido, si separano ancora alcune tracce di sostanze estranee, ed evaporando l'etere, l' acido resta perfettamente puro.

L'Acido Lattico può essere separato collo stesso processo dal latte fermentato.

Corriol ha osservato, che l'infusione acquosa di noce vomica dopo aver fermentato per varj giorni lascia un deposito di lat-

tato di calce, che può divenire bianchissimo per mezzo di successivi trattamenti con acqua ed alcool. Secondo Corriol, per ogni cento parti di noce vomica se ne otterrebbero due o tre di questo sale. Vi si trova anche un poco di lattato di magnesia.

Condotto al massimo stato di concentrazione nel vuoto, l'acido Lattico si presenta allo stato di un liquido intieramente incoloro, siropposo, inodoro, molto acido, della densità di 1,215. Tenuto esposto all'aria, ne attira la umidità. L'acqua e l'alcool lo sciolgono in tutte le proporzioni. È meno solubile nell'etere solforico. Non intorbida l'acqua di calce, nè quella di barite o di stronziana. Scioglie il fosfato di calce.

A 250° l'acido Lattico si decompone, somministrando dei prodotti importanti, che esamineremo in particolare.

**Lattati.**=Nei Lattati neutri l'acqua d'idratazione dell'acido è rimpiazzata da un equivalente d'ossido metallico. Non si conosce alcun lattato acido. Sembra che l'acido lattico formi dei sali basici collo zinco e i metalli magnesiaci, ma questi sali non sono stati studiati.

L'etere lattico non è anche stato preparato.

I Lattati di potassa, di soda, e d'ammoniaca sono deliquescenti, e non prendono mai nessuna forma regolare: accade lo stesso pel lattato di barite. Il Lattato di calce cristallizza in aghi che partono da un centro comune, e che contengono cinque equivalenti d'acqua di cristallizzazione. Il Lattato di zinco cristallizza col raffreddamento della sua soluzione bollente, in prismi a quattro facce con sommità troncate obliquamente, e contengono tre equivalenti di acqua di cristallizzazione. L'alcool produce nella soluzione acquosa di questo sale un precipitato bianco d'un sale basico solubile nell'acqua, capace di cristallizzare, e contenente tre equiv. d'ossido di zinco.

Il Lattato di magnesia cristallizza in piccole laminette contenenti tre equival. d'acqua; si scioglie in 20 parti d'acqua fredda.

I Lattati di allumina, di nichelio, di piombo, di mercurio, sono solubilissimi nell'acqua e non hanno forme cristalline regolari. I Lattati di protossido di ferro ($FeO,\overline{L}3aq$), d'oss. di rame ($CuO\overline{L}2aq$) e d'argento sono incristallizzabili.

## *Derivati dell' acido Lattico.*

**Acido lattico anidro.**=$C^6H^5O^5$. — Pelouze ha osservato, che alla temperatura di 130°, l'acido lattico perde un equivalente d'acqua, e si trasforma in una massa solida di color giallo chiaro, facilmente fusibile, di una amarezza eccessiva, quasi insolubile nell'acqua, solubilissima invece nell'alcool e nell'etere. Ha la stessa composizione dell'acido lattico contenuto nel lattato di zinco anidro; perciò è dell'acido lattico anidro.

L'acido lattico è dunque analogo sotto questo rapporto agli acidi maleico, paramaleico, oenantico e canforico.

L'acido lattico anidro ritorna allo stato idrato, con una lunga esposizione all'aria umida, e più facilmente facendolo bollire nell'acqua. Sottoposto all'azione del gas ammoniaco secco, ne assorbe un equival. e forma una combinazione particolare

$$(C^6H^5O^5,AzH^3),$$

nella quale l'ammoniaca non cessa di esser sensibile ai reattivi che impiegansi ordinariamente per indicarne la presenza. Laurent ha osservato, che se si scioglie questo composto nell'acqua, e si fa evaporare l'ammoniaca in eccesso, il cloruro di platino vi produce un precipitato di cloro platinato di ammoniaca corrispondente alla sola metà dell'ammoniaca che s'era combinata all'acido, mentre resta nella soluzione un composto acido corrispondente agli acidi ossamico, tartramico, e canfamico, la composizione del quale può essere espressa dalla formola

$$C^{12}H^9O^9,AzH^3$$

Quest'acido prende il nome di

**Acido Lattamico**; perciò, secondo Laurent, il lattato di ammoniaca anidro sarebbe piuttosto un lattamato di ammoniaca, e dovrebb'essere espresso dalla formola

$$AzH^4O,C^{12}H^{11}AzO^9=2(C^6H^5O^5,AzH^3)$$

**Lattide.** = $C^6H^4O^4$. — Sottoposto

ad una temperatura di 250°, l'acido lattico anidro comincia a decomporsi. I gas che se ne sviluppano consistono in acido carbonico ed ossido di carbono, senza traccia di carburi d' idrogeno. Nello stesso tempo si volatizza una sostanza, che si deposita sotto la forma di cristalli regolari. Questa sostanza fu lungo tempo considerata come acido lattico anidro, ma ne differisce per contenere un equivalente di acqua di meno. Pelouze che l'ha scoperta, le ha dato il nome di Lattide.

Il Lattide si ottiene allo stato puro, spremendone i cristalli bruti fra della carta sugante, e sciogliendoli nell'alcool bollente. Col raffreddamento esso precipitasi sotto forma di tavole romboidali bianchissime, fusibili a 107°, e sublimabili a 250° senza alterarsi, e spandendo dei vapori bianchi irritanti ed infiammabili. Questi cristalli hanno un sapore leggermente acido, si sciolgono lentamente nell'acqua fredda, molto facilmente nella bollente, ed attirano l'umidità dell'aria. Le soluzioni forniscono colla evaporazione un siroppo denso incristallizzabile, che possiede tutte le proprietà dell'acido lattico idrato.

Il Lattide esposto all'azione del gas ammoniaco si liquefà a poco a poco, e assorbe questo gas con sviluppo di calore. Ne resulta una nuova sostanza del genere degli amidi, composta di un equivalente d'ammoniaca e di lattide ($C^6H^4O^4,AzH^3$).

Essa ha ricevuto il nome di **LATTAMIDE**. È solubile nell'acqua senza subirne alcuna alterazione; non è che ad una temperatura superiore a 100°, che si trasforma in un vero lattato di ammoniaca. Non è capace di combinarsi nè agli acidi, nè alle basi, l' alcool lo scioglie in proporzione considerevole, e lo deposita col raffreddamento sotto forma di bei cristalli prismatici bianchi e trasparenti.

**LATTONE**. $=HO,C^{10}H^8O^4$. — Questo è un'altro prodotto della distillazione secca dell'acido lattico. Si ottiene sottoponendo a una dolce temperatura i prodotti della distillazione dell'acido lattico.

Quando la temperatura è giunta a circa 130°, si cessa la distillazione, e si lava con delle piccole quantità d' acqua il liquido distillato; una porzione vi si scioglie, ed un'altra viene a galleggiare alla superficie. Si separa quest' ultima, si pone per varj giorni in contatto del cloruro di calcio e quindi si distilla di nuovo. Si ha in tal modo del Lattone puro.

Esso deriva da due equiv. di Lattide, che hanno perduto due equiv. d'acido carbonico. D fatto

$$2(C^6H^4O^4)-C^2O^4=C^{10}H^8O^4.$$

Lo stato d' idratazione in cui si trova ordinariamente è dovuto a ciò, che la sua formazione accade in presenza di una considerevole quantità di acqua, e la sua affinità per questo liquido è grandissima. Per ottenerlo anidro, bisogna farlo soggiornare lungo tempo sul cloruro di calcio.

Il Lattone anidro è un liquido incoloro o leggermente giallastro, di sapor caldo ed abbruciante, di odore aromatico.

È più leggiero dell' acqua, e vi si discioglie in quantità sensibile; brucia fortemente, producendo una bella fiamma azzurra senza deposito di carbone. Bolle verso 92°.

### Fermentazione Butirrica

Pelouze e Gelis hanno scoperto recentemente, che gli zuccheri, qualunque sia la loro natura, dopo aver subito la fermentazione lattica in certe particolari circostanze possono subire una nuova fermentazione, per la quale si trasformano in acido Butirrico.

Quest'acido si produce per tale azione in così grande abbondanza, che questo modo di ottenerlo è certamente il migliore.

Vediamo in quali circostanze Pelouze e Gelis hanno dato luogo alla fermentazione Butirrica.

Essi hanno preso una soluzione di zucchero della densità di 8° a 10° dei pesasiroppi di Beaumè, e vi hanno aggiunto una quantità di creta, rappresentante circa la metà del peso dello zucchero impiegato, ed una quantità di caseo, rappresentante allo stato secco circa otto o dieci centesimi del peso dello zucchero stesso. Il miscuglio così preparato è stato posto in un luogo caldo, e abbandonato a se stesso. In tali circostanze, il liquido perde dopo un certo tempo la sua limpidezza, diviene viscoso, sviluppa abbondantemente dell' acido carbonico, e spande un odore analogo a quello del latte inacidito.

Lo zucchero subisce prima la fermentazione viscosa, e quindi la lattica. A misura che l'acido lattico si forma, la creta

è decomposta con sviluppo considerevole di acido carbonico; dei cristalli di lattato di calce si formano, e la loro quantità diviene ben presto così grande, che il liquido si rappiglia quasi intieramente in massa. Nonostante la fermentazione continua, il lattato di calce a poco a poco si ridisciogliè, sviluppando delle bolle di acido carbonico e d' idrogeno. Dopo un tempo più o meno lungo, lo sviluppo dei gas viene a cessare, ed allora il liquido non contiene, per così dire, che del butirrato di calce.

L' azione della creta in questa operazione, sembra non limitarsi solo alla saturazione dell'acido lattico, a misura che si forma; probabilmente la sua presenza è una condizione indispensabile alla trasformazione dell'acido lattico in acido butirrico.

Ottenuto il butirrato di calce, per estrarne l'acido butirrico, si mescola un chilogrammo di questo sale con 3, o 4 chilogrammi d' acqua e 300, o 400 grammi d' acido idroclorico; si sottopone il miscuglio alla distillazione, e si raccoglie un solo chilogrammo di prodotto, il quale consiste in un miscuglio d' acqua, d' acido butirrico e di una piccola quantità d'acido cloridrico e d' acido acetico. Si aggiunge a questo liquido del cloruro di calcio, che determina la formazione di due liquidi di diversa densità: il superiore è formato dall'acido butirrico; il più denso contiene le altre sostanze.

Si toglie il liquido più leggiero, e si sottopone alla distillazione in una storta tubulata, tenendo un termometro immerso nel liquido. Le prime porzioni sono più o meno acquose; il punto d'ebullizione, in principio assai basso, s'innalza rapidamente fino a 164°, e vi rimane stazionario, e l'acido che allora distilla è puro e concentrato. Perciò dev'essere raccolto a parte, spingendo la distillazione fino a che non rimane nella storta un residuo assai colorito. Il prodotto dev' essere purificato con una nuova distillazione.

La fermentazione butirrica riesce molto meglio operando su delle quantità considerevoli di materia. Pelouze e Gelis hanno ottenuto perfino 20 a 25 chilogrammi di butirrato di calce per ogni operazione.

La reazione per la quale lo zucchero si trasforma in acido butirrico è semplicissima, e può essere espressa dalla seguente equazione.

$$C^{12}H^{11}O^{11}+3HO=2C^4H^5\,{}^1/_2O^2+4CO^2+H^5$$

Infatti

| | |
|---|---|
| 1 eq. di Zucchero.$=C^{12}H^{11}O^{11}$ | $C^8\,H^{11}O^8=2$ eq. d' Acido Butirrico |
| 3 equv. d' Acqua. $=\quad H^3\,O^3$ | $C^4\quad O^8=2$ eq. d' Acido Carbonico |
| | $H^5\quad=2$ eq. d' Idrogeno. |
| $C^{12}H^{14}O^{14}$ | $C^{12}H^{14}O^{14}$ |

È evidente che gli elementi della caseina non entrano minimamente nella composizione dell' acido butirrico; dunque il suo ufficio è puramente quello di un fermento.

**Mannite.**$=C^6H^7O^6$.— Questo principio costituisce la parte essenziale della manna, sostanza di sapore zuccherino, che scola in grande abbondanza da diversi alberi dei paesi caldi, e specialmente dal *Fraxinus Ornus*, e dall'*Eucalyptus Mannifera*.

Esiste anche nel sugo di molti ciliegi e meli, in diversi funghi, e in molte alghe e fuchi marini. È uno dei prodotti della fermentazione viscosa.

La Mannite si estrae dalla manna, mettendo a profitto la sua proprietà di cristallizzare facilmente nell' alcool. Si tratta la manna con alcool bollente, si filtra, ed il liquido filtrato la deposita col raffreddamento in forma cristallina. Alcune ripetute cristallizzazioni bastano per ottenerla perfettamente pura.

Il Ruspini di Bergamo, prepara la Mannite con un processo molto economico, mercè il quale l' uso di questa sostanza è divenuto oggidì assai familiare nella medicina. Egli adopra la manna geracy sciogliendola coll' ajuto del calore nella metà del suo peso di acqua, chiarificando la soluzione coll' albume d' uovo, filtrando, e lasciando raffreddare il liquido filtrato. Questo, dopo un certo tempo si rappiglia in una massa semisolida e cristallina, la

quale fortemente spremuta sotto il torchio lascia scolare un melazzo impuro. Il residuo consiste in una panella scura di Mannite bruta Si depura, riducendola in frammenti, incorporandola alla metà del suo volume d'acqua fredda, e sottoponendola nuovamente alla pressione. La Mannite che resta, è presso che pura, ma si termina di depurarla sciogliendola nell'acqua bollente, scolorandola per mezzo del carbone animale, e facendola cristallizzare coll' evaporazione.

Per estrarla dal sugo di barbabietola fermentato, si evapora quest' ultimo fino a consistenza siropposa, e si mescola con un volume eguale di alcool bollente.

Si separa allora una mucillaggine densa e viscosa, e l' alcool fornisce coll' evaporazione dei cristalli impuri di Mannite.

La Mannite cristallizza dall' alcool in prismi quadrangolari, anidri, sottili, incolori, trasparenti, e dotati di splendore setaceo; essa cristallizza dall'acqua in prismi molto voluminosi egualmente anidri. Ha un sapore leggiermente zuccherino, è solubilissima nell' acqua, si scioglie poco nell' alcool freddo, e molto a caldo. La sua soluzione acquosa è incapace di subire la fermentazione alcoolica.

La Mannite si fonde a 166°, in un liquido incoloro, che si rappiglia col raffreddamento in una massa cristallina; un calore più forte la decompone.

L' acido nitrico la converte in acido ossalico e in acido saccarico. La sua soluzione acquosa scioglie l'ossido di piombo. Quando si versa una soluzione concentrata di Mannite in una soluzione calda d' acetato di piombo ammoniacale, vi si producono col raffreddamento delle laminette, che hanno l'aspetto dell' amianto e la seguente composizione

$$C^6H^5Pb^2O^6.$$

La Mannite si scioglie nell' acido solforico concentrato con sviluppo di calore, ma senza colorirsi. Il prodotto saturato con della calce, dà un sale solubile che è precipitato dagli acetati di piombo e di barite. I precipitati che si formano, come pure il sale solubile di calce, contengono un nuovo acido detto *Solfomannitico*, dotato della seguente composizione

$$C^6H^7S^3O^{15}.$$

**Liquirizzina.**= Il sugo addensato della liquirizia (Glycyrrhiza glabra) contiene una sostanza di sapore zuccherino, ma non fermentabile.

Si ottiene, chiarificando il sugo indicato con dell'albumina, precipitando la sostanza zuccherina con acido solforico, e decomponendo il precipitato con dell'acqua di barite. La Liquirizzina resta disciolta, e può ottenersi coll' evaporazione del liquido. Si presenta allora sotto la forma di una massa traslucida, gialla, percorsa in tutte le direzioni da delle fenditure.

Possiede la proprietà di formare dei composti solubili cogli acidi minerali e vegetabili; si combina anche alle basi.

**Salicina**=$C^{26}H^{18}O^{14}$=Questa sostanza fu scoperta nel 1829 da Leroux, distinto farmacista francese, nella scorza del *Salix helis*. Fu poi riscontrata in moltissime altre specie di salcio come nel *S. purpurea*, nel *S. amygdalina*, nel *S. triandria* ec. ec. Braconnot la ritrovò anche nella corteccia di varj pioppi, come nel *Populus alba*, nel *Populus groeca* ec. ec.

Per preparare la Salicina si seguono varj processi, fra i quali quello di Merck sembra il più vantaggioso. Si tratta la corteccia di salcio con acqua bollente, si concentra la decozione, e quindi si la bollire con del litargirio polverizzato, finchè sia completamente scolorata. L'ossido di piombo combinandosi alla gomma, al tannino ed alle sostanze estrattive forma dei composti insolubili, che si precipitano. Filtrando la soluzione, si ottiene un liquido scolorato, nel quale si trova disciolta la Salicina ed un poco di ossido di piombo. Per separare quest' ultimo, si versa prima un po' d'acido solforico; ma siccome la più piccola quantità d' acido libero basterebbe a scomporre la salicina durante l' evaporazione, si finisce di precipitare l' ossido di piombo col solfuro di bario. Il solfuro di piombo nel precipitarsi opera come farebbe il carbone animale, e trascina con se ogni traccia di materia colorante. Dopo ciò, si evapora la soluzione per far cristallizzare la Salicina, e si purifica il prodotto con nuove cristallizzazioni.

La Salicina cristallizza in lamincette di figura rettangolare e bianchissime; dalle soluzioni acide si separa in prismi qua-

drangolari, duri e voluminosi. Non ha odore sensibile, il suo sapore è amarissimo e ricorda l'aroma del salcio. È dotata ad un alto grado di virtù antifebrifuga, e può essere sostituita ai sali di chinina.

Alla temperatura di 19° la Salicina si scioglie in 18 p. di acqua, alla temperatura dell'ebullizione si scioglie in ogni proporzione di acqua. È più solubile nell'alcool, ma è del tutto insolubile nell'etere, negli olj fissi e negli olj volatili. Riscaldata a circa 120°, si fonde in un liquido trasparente, senza perdere di peso. Col raffreddamento si solidifica in massa cristallina. Ad un maggior grado di calore si trasforma in una specie di resina, e più fortemente riscaldata si scompone, spandendo dei vapori infiammabili, e lasciando un residuo di carbone lucido e rigonfio.

Nessun reagente precipita la Salicina dalle sue soluzioni, eccettuato l'acetato di piombo ammoniacale. Versando in una soluzione acquosa di Salicina mediocremente concentrata, una soluzione mista di acetato di piombo ed ammoniaca, si forma un precipitato bianco e voluminoso, consistente in una combinazione di salicina e ossido di piombo. Il salicinato di piombo contiene circa 63 per cento di base, ma in contatto dell'acqua pura si scompone in un composto solubile che contiene maggior quantità di salicina, ed in un altro insolubile, in cui predomina l'ossido di piombo.

Il cloro ed il bromo trasformano la Salicina in alcuni composti clorurati e bromurati, ne'quali uno, due, tre equivalenti di cloro e di bromo rimpiazzano altrettanti equiv. d'idrogeno.

*Clorosalicina.* $=C^{26}H^{17}O^{14}Ch$
*Biclorosalicina.* $=C^{26}H^{16}O^{14}Ch^{2}$
*Perclorosalicina.* $=C^{26}H^{15}O^{14}Ch^{3}$

L'iodio non v'ha azione.

Gli acidi solforico e idroclorico concentrati sciolgono la Salicina, formando un liquido di color rosso porporino, il quale esposto all'aria ne attira l'umidità, e deposita una polvere rossa, alla quale Braconnot ha dato il nome di *Rutilina.*

Gli acidi diluiti operano in un modo affatto diverso, giacchè trasformano la salicina in una sostanza resinosa ed insolubile nell'acqua, alla quale il Piria ha dato il nome di *Saliretina.* Anche gli acidi deboli come l'acido acetico e l'acido ossalico producono lo stesso effetto, purchè si riscaldi la mescolanza fino al grado della ebullizione. Allora il liquido s'intorbida, ed alla sua superficie si vede comparire una pellicola fusibile e di aspetto resinoso. Tolta dal liquido con una bacchetta, se ne forma successivamente della nuova, finchè in ultimo resta un liquido che tiene in soluzione l'acido adoprato e dello zucchero d'uva.

Onde consegue, che gli acidi liberi, coll'ajuto del calore, trasformano la salicina in saliretina e zucchero d'uva.

L'acido nitrico concentrato spiega sulla salicina un'azione molto energica, sviluppando de' vapori nitrosi misti ad acido carbonico. Il calore favorisce moltissimo questa reazione, i cui prodotti sono l'acido carbonazotico e l'acido ossalico. Adoperando dell'acido nitrico debole, si ottengono altri prodotti, che esamineremo in seguito.

Le soluzioni alcaline non alterano la Salicina, neppure col riscaldamento; ma ne aumentano la solubilità in modo meraviglioso. Non di meno quando si fonde un miscuglio di potassa caustica e di salicina, quest'ultima sostanza resta intieramente decomposta: si sviluppa del gas idrogeno, e si forma dell'acido salicilico (1) e dell'acido ossalico.

L'azione che spiegano sulla Salicina certi corpi ossidanti è sommamente rimarchevole. Abbiamo già accennato, parlando dei composti del salicile, come il prof. Piria facendo reagire a caldo sulla salicina un miscuglio di acido solforico e bicromato, di potassa, abbia ottenuto dell'idruro di salicile.

## *Derivati della Salicina.*

**Saligenina**$=C^{14}H^{8}O^{4}$ —Quando invece di far bollire lungo tempo una soluzione acquosa di salicina acidulata con acido solforico o idroclorico, si desiste dal riscaldarla tosto che comincia ad imbarsi; la salicina in luogo di dividersi in saliretina ed in zucchero d'uva si scinde

(1) Vedi i composti del salicile.

in zucchero d'uva ed in un nuovo prodotto cristallizzato, che per l'azione ulteriore degli acidi si trasforma in salireina. A questo prodotto il prof. Piria che l'ha scoperto ha dato il nome di Saligenina.

Per estrarre la Saligenina dal liquido in cui si è prodotta, e per liberarla dallo zucchero d'uva che l'accompagna, si tratta la soluzione in cui è contenuta con etere, che la scioglie senza impadronirsi delle altre sostanze, e viene alla superficie del liquido. Allora si decanta la soluzione eterea, e si evapora. Il residuo consiste in Saligenina pura.

La salicina si divide in Saligenina ed in zucchero d'uva anche sotto l'influenza di un particolar fermento contenuto nelle mandorle, e conosciuto dai chimici col nome di *sinaptasia*.

La decomposizione della salicina per mezzo della sinaptasia si opera prontamente. Cinquanta parti di essa, mista a 200 p. di acqua e a 3 p. di sinaptasia, si decompongono completamente alla temperatura di 35° o 40° in un bagno d'acqua tepida, nello spazio di dieci a dodici ore. La Saligenina formatasi si estrae come nel caso precedente per mezzo dell'etere.

Riscaldando la soluzione acquosa, da cui è stata estratta tutta la saligenina, la sinaptasia ben presto si coagula. Il liquido evaporato a bagno maria lascia un sciroppo denso, di sapore zuccherino, formato unicamente di zucchero d'uva puro.

È chiaro adunque che la salicina è un composto naturale di saligenina e zucchero d'uva. Ciò resulta anche dall'analisi. Infatti

$$\begin{array}{ll} C^{12}H^{10}O^{10} & = \text{Zucchero} \\ C^{14}H^{8}O^{4} & = \text{Saligenina} \\ \hline C^{26}H^{18}O^{14} & = \text{Salicina} \end{array}$$

La Saligenina si presenta il più delle volte in lamine di figura romboidale, d'aspetto perlaceo, e grasse al tatto, ovvero in piccoli cristalli romboidali, trasparenti e senza colore. Cristallizza ancora talvolta in piccole masse mammellonari bianche ed opache. Non ha odore sensibile, il suo sapore è leggermente amaro; non ha azione sulla carta di tornasole. Si scioglie facilmente nell'acqua, specialmente a caldo, è solubilissima nell'alcool e nello etere.

Gli acidi diluiti trasformano la saligenina in salireina, col riscaldamento. L'acido solforico concentrato la trasforma in rutilina; l'acido nitrico concentrato in acido carboazotico, e l'acido nitrico debole in idruro di salicile.

La Saligenina cristallizzata si fonde col riscaldamento; a 82° non perde di peso, a 140° o 150° comincia ad alterarsi sviluppando dell'acqua e dell'idruro di salicile, e si riduce in una sostanza resinosa analoga alla salireina. Fusa colla potassa caustica si trasforma in acido salicilico.

Molti corpi ossidanti, come l'acido cromico e l'ossido d'argento, coll'ajuto del riscaldamento la trasformano in idruro di salicile. Questa trasformazione consiste nella perdita di due equivalenti d'idrogeno. Infatti

$$\underset{\text{Idruro di Salicile}}{C^{14}H^{6}O^{4}+H^{2}} = \underset{\text{Saligenina}}{C^{14}H^{8}O^{4}}$$

La Saligenina non dà precipitato coi sali di piombo neutri, coi sali di argento, di rame, di calce, di barite, di zinco, col sublimato corrosivo, col tartaro emetico. L'acetato basico di piombo precipita in bianco la sua soluzione acquosa, ed il precipitato è composto di saligenina e di ossido di piombo, ma non ha una soluzione costante.

Il percloruro di ferro, ed in generale i sali a base di perossido di ferro, colorano in azzurro vivacissimo la soluzione acquosa di saligenina. Tal colore è affatto distrutto dagli acidi liberi, dal cloro e dal riscaldamento.

**Salireina.** $=C^{14}H^{6}O^{2}$ — Il miglior mezzo di preparare questa sostanza, consiste nel riscaldare a bagno maria una soluzione acquosa di salicina, resa leggermente acida con qualche goccia d'acido idroclorico. Prima che il liquido abbia acquistato la temperatura di 100°, la salireina comincia a prodursi, e si riunisce in una massa resinosa e semifusa. Così ottenuta, talvolta è affatto bianca, ma più spesso giallognola o di color carnicino.

La Salireina è del tutto insolubile nell'acqua, ma è solubile nell'alcool, nell'etere e nell'acido acetico; anche gli alcali la sciolgono, e le sue soluzioni alcaline sono precipitate dagli acidi.

La Salireina non differisce dalla sali-

genina che per due equiv. di acqua di meno. Infatti

$C^{14}H^{6}O^{2}$. =Saliretina
$H^{2}O^{2}$. =2 eq. d'Acqua

$C^{14}H^{8}O^{4}$. =Saligenina.

**ELICINA**—$C^{26}H^{16}O^{14}$ — L'Elicina è il primo prodotto che si genera per la reazione dell'acido nitrico debole sulla salicina.

Per prepararla, si mescola una parte di salicina ridotta in polvere finissima con dieci parti circa di acido nitrico della densità di 20°B, si agita di tempo in tempo il miscuglio, e si lascia a se stesso in un vaso aperto. Nei casi ordinarii la soluzione non è compiuta che nello spazio di circa 24 ore. Il liquido che ne resulta è di color giallognolo, e dopo un certo intervallo di tempo comincia a depositare dei cristalli di elicina, la cui quantità cresce rapidamente, tanto, che in ultimo la massa intiera del liquido si rapprende in una poltiglia composta di minutissimi cristalli aghiformi. Per depurare questi cristalli, si separano dall'acqua madre comprimendoli con forza in una tela molto fitta, e si lavano un pajo di volte con acqua distillata fredda.

L'Elicina così preparata contiene qualche traccia di acido anilotico, ed in tal caso per depurarla basta sciogliere il prodotto bruto nell'acqua bollente e versare nel liquido ancor caldo poche gocce di ammoniaca. La soluzione diventa gialla, si forma dell'anilotato d'ammoniaca, che resta nell'acqua madre, e col raffreddamento cristallizza l'elicina leggiermente colorita. Bastano altre due cristallizzazioni nell'acqua distillata per renderla bianchissima e del tutto pura.

L'Elicina è un corpo indifferente, nè ha la minima azione sulle carte reagenti. Si presenta cristallizzata in aghi finissimi aggruppati insieme in masse bianche e radiate. Non ha odore sensibile; il suo sapore è amaro e somiglia moltissimo a quello della salicina. È poco solubile nell'acqua fredda, solubilissima nell'acqua bollente, e la soluzione saturata a caldo si rappiglia tutta intiera in massa cristallina col raffreddamento. È poco solubile nell'alcool assoluto ed affatto insolubile nell'etere. La sua soluzione acquosa non ha alcuna azione sul sesquicloruro di ferro.

Riscaldata a 100°, abbandona dell'acqua di cristallizzazione. A 175° si fonde in un liquido trasparente, che non tarda a sviluppare dei vapori di acqua e d'idruro di salicile, lasciando un residuo resinoso, che ad un calore più forte si decompone pure in idruro di salicile ed in carbone.

Le soluzioni alcaline decompongono col riscaldamento l'elicina in zucchero e salicilluro di potassio.

La sinaptasia la scompone in zucchero e idruro di salicile.

Queste reazioni dimostrano quale è la sua costituzione. Essa è formata da un' equivalente di zucchero d'uva e da un'equiv. d'idruro di salicile. Ciò è provato anche dall'analisi elementare.

Difatto

$C^{12}H^{10}O^{10}$=Zucchero
$C^{14}H^{6}O^{4}$ =Idruro di Salicile

$C^{26}H^{16}O^{14}$=Elicina

Facendo agire del cloro e del bromo sulla Elicina, essi si sostituiscono ad un' equivalente d'idrogeno, e ne resultano due nuovi composti dotati della seguente composizione

*Cloro-elicina* =$C^{26}H^{15}O^{14}Ch$.
*Bromo-elicina*=$C^{26}H^{15}O^{14}Br$.

Questi due corpi sono costituiti ciascuno da un equivalente di zucchero di uva ed uno di cloruro o di bromuro di salicile. Infatti

$C^{12}H^{10}O^{10}$ =Zucchero
$C^{14}H^{5}O^{4}Ch$=Cloruro di Salicile

$C^{26}H^{15}O^{14}Ch$=Cloro-elicina.

**ACIDO ANILOTICO**=$HO,C^{14}H^{4}AzO^{9}$. —Per preparare quest'acido, s'introduce in una boccia smerigliata una parte di salicina in polvere e 6 a 8 p. di acido nitrico a 20°B. Si chiude ermeticamente la boccia, e si pone in un luogo fresco. In tal modo, il biossido d'azoto nascente dalla reazione, invece di svilupparsi, è obbligato a disciogliersi generando dell'acido iponitrico, il quale colora il liquido in verde. Quando invece si opera in vasi

aperti, la soluzione prende una tinta gialla e non si forma altro che elicina. La presenza dell'acido iponitrico è dunque necessaria alla produzione dell'acido anilotico.

Siccome durante la reazione, oltre il biossido d'azoto, si produce dell'acido carbonico in tale abbondanza che potrebbe cagionare la rottura della boccia, bisogna di tanto in tanto aprirla per dare esito al gas. Dopo quattro o cinque giorni, l'acido anilotico comincia a cristallizzare. Si apre allora la boccia, si travasa il liquido in una capsula, e dopo averlo diluito con un egual volume di acqua, si abbandona al l'aria libera per un giorno o due. Dopo tale intervallo tutto l'acido anilotico che la soluzione può dare si trova cristallizzato. Per purificarlo, si combina all'ammoniaca, e si fa ripetutamente cristallizzare questo sale finchè sia perfettamente bianco; allora se ne separa l'acido per mezzo dell'acido acetico.

L'acido Anilotico non si separa che dopo una mezz'ora circa, ma è perfettamente cristallizzato. Adoprando dell'acido idroclorico invece di acido acetico, l'acido anilotico si precipita immediatamente allo stato amorfo. Quest'acido cristallizza in lunghi prismi aghiformi terminati in punta. Il suo sapore è astringente ed amarissimo. Non ha odore. È pochissimo solubile nell'acqua fredda, assai più nella calda. È solubilissimo nell'alcool e nell'etere.

La soluzione acquosa dell'acido Anilotico non ha colore, arrossa vivamente la tintura di laccamuffa, e diventa gialla in contatto degli alcali. Il sotto acetato di piombo vi produce un precipitato giallo, i sali di sesquiossido di ferro la colorano in rosso intenso, senza precipitarla.

L'acido Anilotico cristallizzato contiene 3 equivalenti d'acqua di cristallizzazione ($HO,C^{14}H^4AzO^9+3aq$) che perde a 100°. L'acido anidro, colla distillazione in parte si volatilizza, ed in parte si decompone carbonizzandosi. Combinandosi alle basi forma dei sali, che per la maggior parte sono solubili e cristallizzano. Allo stato neutro sono quasi tutti bianchi, ma per un eccesso di base ingialliscono.

Anilotato d'ammoniaca. . . . . .$=AzH^4O,C^{14}H^4AzO^9$
Anilotato di potassa$=KO,C^{14}H^4AzH^9$
Anilotato d'argento$=AgO,C^{14}H^4AzO^9$

L'acido Anilotico può essere preparato anche per l'azione dell'acido nitrico sulla elicina. In questo caso deve la sua origine all'idruro di salicile, il quale perdendo due equivalenti d'idrogeno ne acquista uno di ossigeno, ed uno di acido ipoazotico. Infatti

$$C^{14}H^6O^4-2H+O+AzO^4=C^{14}H^4AzO^9$$

Perciò l'acido Anilotico altro non è che il resultato della combinazione dell'acido salicilico all'acido nitrico, i quali nell'atto della loro unione abbandonano l'uno l'idrogeno, l'altro l'ossigeno necessarj alla formazione di un equivalente di acqua. Infatti

$$C^{14}H^6O^5+AzO^4=C^{14}H^4AzO^9$$

Lo zucchero che accompagna l'idruro di salicile nella elicina è intieramente trasformato in acqua ed in acido carbonico.

Nel caso della produzione dell'acido Anilotico per mezzo della salicina, è la saligenina che gli dà origine, perdendo quattro equivalenti d'idrogeno, che sono rimpiazzati da uno di acido nitrico. Difatto

$$C^{14}H^8O^4-4H+AzO^5=C^{14}H^4AzO^9$$

**Florizzina**=Questa sostanza è stata scoperta da Koninck e Stas, nella scorza fresca della radice del melo, del pero, del ciliegio e del susino.

Le sue proprietà e la sua composizione la ravvicinano alla salicina. Nonostante la sua composizione elementare non è anche bene determinata, e varie sono le formole che le sono state assegnate da diversi chimici.

Mulder, Erdmann e Otto, $C^{42}H^{23}O^{10}+6aq$.
Stas . . . . . , $C^{22}H^{15}O^{12}+6aq$.
Gerhardt . . . . , $C^{24}H^{14}O^{12}$

Si ottiene, facendo digerire le scorze sopra indicate, divise in piccoli frammenti, nell'alcool di 0,80, ed alla tem-

peratura di 80°. Distillando l'alcool della ottenuta infusione, la Florizzina cristallizza col raffreddamento del residuo. Si purifica col carbone animale.

Cristallizza in aghi prismatici, incolori e setacei; non ha azione sui colori vegetabili, si scioglie in 1000 p. d'acqua fredda, e in ogni proporzione nell'acqua calda. È solubile nell'alcool e quasi insolubile nell'etere

È dotata di un sapore amaro astringente, il suo peso specifico è di 1,4298. A 100° perde 4 equivalenti di acqua di cristallizzazione. Disseccata si fonde a 160° e non si decompone che a 200°.

La soluzione acquosa di Florizzina produce un precipitato bianco nell'acetato di piombo basico, ma la sua composizione varia a seconda della temperatura in cui s'è prodotto.

Se si aggiunge della Florizzina a del latte di calce, essa sparisce, ed una grande quantità di calce è disciolta. Evaporando la soluzione nel vuoto, si ottiene una massa cristallina, a cui Stas assegna la formola

$$2CaO,C^{22}H^{15}O^{12},3aq.$$

La Florizzina è stata impiegata con successo in medicina a combattere le febbri intermittenti.

## *Derivati della Florizzina.*

**Floretina.** $=C^{12}H^{6}O^{4}$— (Gerhardt) La Floretina è il prodotto della reazione dell'acido solforico diluito e bollente sulla florizzina. La sua formazione è accompagnata da quella dello zucchero d'uva. Adottando la formola della florizzina data da Gerhardt, si ha

$$\underset{\text{Florizzina cristallizzata.}}{C^{24}H^{16}O^{14}} + 4HO = \underset{\text{Zucchero d'uva}}{C^{12}H^{14}O^{14}} + \underset{\text{Floretina}}{C^{12}H^{6}O^{4}}$$

La Floretina cristallizza in laminette; il suo sapore è zuccherino, e si fonde a 180° senza perdere di peso; ad una temperatura più alta si decompone. È appena solubile nell'acqua bollente, e anche meno nell'acqua fredda. Si scioglie benissimo nell'alcool, ma poco nell'etere. Gli acidi solforico e cloridrico la sciolgono senza alteraria; si scioglie pure negli alcali e produce dei composti particolari.

**Florizzeina.** $=C^{64}H^{43}AzO^{42}$? (Stas) — Pel contatto dell'aria e dell'ammoniaca, la florizzina umida si trasforma in una sostanza rossa, che si scioglie facilmente nell'ammoniaca liquida, e ne è precipitata dagli acidi. È questa la Florizzeina. Secondo Stas, resulta dalla combinazione di due equivalenti di florizzina idrata

$$(C^{64}H^{42}O^{36})$$

ad uno di ammoniaca e sei di ossigeno. La soluzione ammoniacale di Florizzeina evaporata sotto una campana contenente dei frammenti di potassa, lascia una sostanza di un bell'azzurro dotato di un riflesso metallico simile a quello dell'indaco, inalterabile all'aria secca, e solubilissima nell'acqua fredda, a cui comunica il suo colore. Questa soluzione è scolorita dalle sostanze disossigenanti; ma in contatto dell'aria riprende l'ossigeno, e acquista di nuovo il suo bel colore. È una combinazione della Florizzeina con un equiv. di ammoniaca.

**Acido Nitrofloretico.** $=C^{24}H^{10}AzO^{12}$. (Stas) — Si ottiene per l'azione dell'acido nitrico sulla florizzina. È una sostanza lucristallizzabile, di color pulce, solubile nelle soluzioni alcaline, da cui è precipitata per mezzo degli acidi. A 150° si decompone producendo del biossido d'azoto; non si scioglie nell'acqua; è invece solubile nell'alcool, negli alcali e nell'acido solforico concentrato, al quale comunica un color rosso di sangue. L'acido nitrico concentrato e bollente lo distrugge, producendo dell'acido ossalico e forse dell'acido carbo-azotico.

## *Principj cristallini dei Licheni che somministrano l'Oricello e il Tornasole, e loro Derivati.*

**Lecanorina**$=C^{19}H^{8}O^{8}$— (Schunecke) —Questa sostanza esiste in diverse specie di licheni, come nel *Lichen roccella* nella *Variolaria orcina* e nella *Lecanora*

*tartarea.* Si ottiene trattando coll' etere questi vegetabili dopo averli contusi, e sottoponendo all'evaporazione il liquido verdastro che ne resulta. Col raffreddamento si deposita una poltiglia di piccoli cristalli verdastri, che si purificano a freddo con etere, e facendo loro subire una o due cristallizzazioni nell' alcool.

La Lecanorina è insolubile nell' acqua, pochissimo solubile nell'alcool freddo, più solubile nell'alcool bollente; l'etere e l'acido acetico la sciolgono anche meglio.

Sotto l'influenza delle basi alcaline, la lecanorina si trasforma lentamente a freddo in acido carbonico ed in un nuovo composto distinto col nome di *Orcina.*

Portando il miscuglio all'ebullizione, la decomposizione accade quasi istantaneamente. Quando si fa bollire la Lecanorina con dell'acqua di barite, si forma un deposito di carbonato baritico che aumenta gradatamente. Il liquido ritiene disciolto l' orcina, che può ottenersi sotto forma cristallina coll' evaporazione e il raffreddamento.

Bollita nell'acqua, la Lecanorina si decompone in acido carbonico, che si sviluppa, ed in orcina che si scioglie. Colla distillazione secca si decompone parimente in acido carbonico ed in orcina, che distilla. La soluzione alcoolica della Lecanorina dà un precipitato bianco coll'acetato di piombo basico.

Quando si pone della Lecanorina polverizzata nell'acqua ammoniacale, e si abbandona il miscuglio all'aria; esso si colorisce a poco a poco, e finisce per acquistare una bellissima tinta porporina, dovuta alla formazione di una superba sostanza colorante, distinta col nome di *Orceina.*

**Orcina.** $=C^{16}H^{8}O^{4}=$ (Orcina anidra) — Questa sostanza si ottiene, come abbiamo veduto, sia facendo bollire la lecanorina nell' acqua, sia sottoponendola alla distillazione secca.

Deriva dalla lecanorina per la perdita di due equivalenti di acido carbonico. Infatti.

$$C^{18}H^{8}O^{8}-C^{2}O^{4}=C^{16}H^{8}O^{4}$$

Lecanorina Orcina

Robiquet, a cui devesi la scoperta di questa sostanza, la ottiene direttamente dal lichene nel modo seguente.

Si tratta il lichene coll'alcool bollente, il quale col raffreddamento lascia depositare dei fiocchi bianchi cristallini d' una sostanza resinosa. Si evapora inseguito la soluzione a consistenza di estratto, si tritura quest'ultimo in un mortajo con dell'acqua fredda, che si rinnuova finchè non acquista più sapore.

Le soluzioni acquose ridotte coll' evaporazione a consistenza sciropposa ed abbandonate a se stesse in un luogo fresco, lasciano depositare a capo di qualche giorno dei lunghi aghi di Orcina. Si comprimono questi ultimi fra della carta sugante per isbarazzarli dall'acqua madre, si scolorano con del carbone animale e si fanno nuovamente cristallizzare. Si ottengono allora dei lunghi prismi biancogialiastri ed opachi.

Questi cristalli costituiscono l' Orcina idrata. Essa sciogliesi nell' acqua e nell'alcool; la sua soluzione possiede un sapore zuccherino pronunziato.

L'Orcina si fonde al calore; perde dell' acqua e si trasforma in orcina anidra. Questa entra in ebullizione a 290°, e distilla sotto la forma di sciroppo senza lasciar residuo. Secondo le esperienze di Dumas la densità de'suoi vapori è eguale a 5,7.

**Orceina.** — Questa sostanza deriva dall'orcina per l' azione simultanea dell'ammoniaca, dell'aria, e dell'acqua su di essa, come l'ha benissimo dimostrato Robiquet.

Ciascuno di questi corpi in particolare non esercita che un'influenza passeggiera sull' orcina. Infatti, l'ammoniaca è assorbita dalla orcina polverizzata; ma questo assorbimento non produce alcuna modificazione, e l' orcina riprende le sue qualità primitive tosto che le si toglie questa base. L' acqua si limita a sciogliere l'orcina, e infine l'ossigeno è senz'azione su di essa. Ma l'azione combinata di questi tre corpi dà origine all' orceina.

È questa una bellissima sostanza colorante, e forma la parte essenziale di quel prodotto importante conosciuto nell' arte tintoria col nome di *Oricello.*

Si può ottenere separandola da questo prodotto, ovvero esponendo all' aria, su di un piatto, l'orcina polverizzata, e bene impregnata di ammoniaca liquida. Nello spa-

zio di ventiquattr'ore l'orcina acquista un color bruno, che passa quindi al violetto cupo. In tale stato si scioglie nell'acqua e le comunica un color rosso violetto. Non bisogna però prolungare di troppo il contatto dell'ammoniaca e dell'aria, giacchè allora l'orceina si trasformerebbe in una sostanza bruna.

L'Orceina si discioglie nell'ammoniaca con un colore violetto molto ricco, e negli alcali fissi con un colore violetto tendente al rosso; l'aggiunta di un'acido separa l'Orceina da queste soluzioni. Colla distillazione secca lascia sviluppare della ammoniaca; contiene dunque dell'azoto fra i suoi elementi.

La composizione elementare della Orceina è rappresentata dalla formola

$$C^{16}H^{9}AzO^{7}$$

e la sua formazione si spiega nel modo il più semplice. Difatto, un equivalente di orcina cristallizzata assorbe 5 equivalenti di ossigeno ed uno di ammoniaca, per formare un'equivalente d'Orceina e cinque di acqua, come può vedersi dall'equazione seguente.

| | | |
|---|---|---|
| Orcina cristallizzata | $C^{16}H^{11}O^{7}$ | $C^{16}H^{9}AzO^{7}$ = Orceina |
| 5 equiv. d'Ossigeno | $O^{5}$ | $H^{5}$ $O^{5}$ = 5 eq. d'Acqua. |
| un' equiv. d'Ammoniaca | $H^{3}$ Az | |
| | $C^{16}H^{14}O^{12}Az$ | $C^{16}H^{14}AzO^{12}$ |

Ecco in qual modo si prepara nelle arti l'oricello, di cui abbiamo fatto parola.

Si prendono le specie di lichene che abbiamo detto contenere la lecanorina, e si macinano fra delle pietre da molino verticali, aggiungendovi dell'acqua. Sono così ridotti in una specie di polpa omogenea, che s'introduce in tramogge di legno molto più lunghe che larghe, e munite di coperchi che chiudono esattamente; quindi si bagnano con un miscuglio d'orina e d'ammoniaca liquida. Per molto tempo si è fatto uso esclusivamente di orina putrefatta e di calce, destinate senza dubbio alla produzione dell'ammoniaca, di cui l'azione unita a quella dell'ossigeno atmosferico, trasforma l'orcina in orceina. Il miscuglio non tarda ad entrare in fermentazione, e si cerca di tenerlo incessantemente in questo stato, rimescolandolo sovente, aggiungendovi di tempo in tempo dell'ammoniaca liquida o dell'orina mescolata alla calce. Dopo qualche giorno la sostanza colorante comincia a svilupparsi, ma essa non acquista la piena sua intensità che dopo un mese o sei settimane.

La specie di lichene che dà il più bell'oricello, ed in maggiore abbondanza, è il *Lichen roccella*, che trovasi principalmente alle Canarie e al Capo Verde.

Il *Lichen corallinus* e la *Variolaria dealbata*, che crescono sui dirupi dell'Alvernia e dei Pirenei, forniscono un prodotto meno stimato.

Anche sulle coste d'Italia trovansi diverse specie di lichene capaci di somministrare l'oricello; ed anzi per lungo tempo l'Italia fornì sola questa preziosa sostanza colorante.

**Variolarina.** Quando si tratta la *Variolaria dealbata* coll'alcool bollente, si ottiene una soluzione che contiene l'orcina già formata. Evaporando a secchezza i liquidi alcoolici e ripigliando il residuo coll'acqua, l'orcina si scioglie. Resta una sostanza verdastra, che si scioglie in gran parte nell'etere. La soluzione eterea dà coll'evaporazione una sostanza cristallizzata in aghi bianchi, che può purificarsi per mezzo di varie lavature coll'alcool e l'etere. Questa sostanza cristallina, che ha ricevuto da Robiquet il nome di Variolarina, si fonde a dolce calore, e si volatilizza ad un'alta temperatura, senza lasciar residuo, e dando un'olio incoloro dotato di odor forte, ed un sublimato che sembra essere della Variolarina inalterata.

I principj coloranti che costituiscono il tornasole in pani, di cui i chimici fanno uso come reagente, derivano certamente da dei principj cristallini analoghi alla lecanorina. Infatti, il tornasole si ottiene da diverse specie di lichene, sottoponendole allo stesso genere di trattamento di quelle che somministrano l'oricello. Questi principj però non sono anche stati isolati, ma sarebbe certamente erroneo considerare le varie sostanze coloranti componenti il tor-

nasole quali principj immediati.

Gli elementi del tornasole in pani possono essere isolati nel modo seguente. Si tratta detta sostanza colorante con dell' acqua bollente, finchè questa cessi di esser colorita. Si ha allora un residuo di colore azzurro pallido; si stempra nell'acqua, e vi si aggiunge dell' acido cloridrico, finchè ogni effervescenza sia cessata ed il liquido abbia una reazione fortemente acida.

Si getta l'ultimo residuo su di un filtro, si lava finchè l'eccesso dell'acido sia tolto, e si dissecca diligentemente.

Si fa bollire questa sostanza con dell'alcool per torle tutto ciò che contiene di solubile. I liquidi alcoolici di color rosso cupo sono allora fatti evaporare a secco a bagno maria. Il residuo che lasciano è posto in digestione nell' etere solforico caldo, finchè questo veicolo non si colorisce più.

Le soluzioni eteree, distillate a bagno maria, lasciano una sostanza oleosa, di un bel color porporino. È questa l'*Eritroleina*.

La sostanza che resta dopo la separazione dell'eritroleina, è rimarchevole per la sua solubilità nell'alcool; essa dev'essere disseccata in una corrente di aria secca a 100°, affine di liberarla da ogni traccia di etere. Le è stato dato il nome di *Eritrolimmina*.

La massa di color rosso bruno che resiste all'azione dell'alcool, cede difficilmente all'acqua la sua materia colorante. Per isolare quest'ultima si può impiegare uno dei mezzi seguenti. Si tratta il residuo con acqua pura, e si evaporano a secchezza le soluzioni che ne resultano, ovvero si fa bollire lo stesso residuo in un'acqua leggiermente ammoniacale. Esso vi si discioglie facilmente producendo un liquido biù. Coll'evaporazione a secchezza si scaccia la maggior parte dell'ammoniaca; ma se ne tolgono le ultime tracce coll'aggiunta di un poco d'acido idroclorico allungato, quindi si lava con alcool finchè non s'è tolto l'eccesso dell' acido ed il sale ammoniaco. Quest'ultima sostanza è l'*Azolimmina*

Kane ha segnalato inoltre nei liquidi azzurri ottenuti colla infusione del tornasole, una sostanza che vi si trova in piccolissima quantità, e che ha designato col nome di *Spaniolimmina*.

Gli elementi del tornasole sono dunque naturalmente rossi, essi divengono azzurri combinandosi alle basi. Nel tornasole del commercio, queste sostanze coloranti sono combinate alla calce, alla potassa, all'ammoniaca, e mescolate a grande quantità di creta e di sabbia.

L'**Eritroleina** è semi liquida alla temperatura ordinaria e completamente liquida a 38°. La sua soluzione nell'etere è di un bel color rosso. Sciogliendosi nell' alcool produce un colore simile. È insolubile nell'essenza di trementina; l'acqua ammoniacale la scioglie con un magnifico color porpora. Essa decomponesi completamente al calore, e cogli ossidi metallici produce per doppia decomposizione delle bellissime lacche violette. Contiene

$$C^{36}H^{32}O^{4}$$

L'**Eritrolimmina** presenta un bel color rosso, che non ha la minima tendenza al porporino. È poco solubile nell'acqua, ma solubilissima nell'alcool, che colorisce di rosso cupo. Saturando il liquido durante l'ebullizione, se ne deposita col raffreddamento una grande quantità di Eritrolimmina, in piccoli cristalli granulari di un bel rosso cupo, ma senza splendore. Questa sostanza si combina all' ammoniaca, formando una sostanza biù, completamente insolubile nell' acqua. Essa produce cogli ossidi metallici delle lacche di un bel color porpora. Contiene.

$$C^{36}H^{7}O^{13}+HO.$$

L'**Azolimmina** si presenta sotto la forma di una polvere rosso-bruna cupa, completamente sprovvista di tessitura cristallina. Contiene dell' azoto fra i suoi elementi. La sua composizione può essere rappresentata dalla formola.

$$C^{18}H^{10}AzO^{10}+{}^{1}/_{2}HO.$$

Le sostanze coloranti del tornasole possono essere completamente imbianchite sotto l' influenza dell' idrogeno nascente.

Gli acidi arrossano, come è noto, la soluzione biù di tornasole; ciò dipende evidentemente dalla neutralizzazione dell'ammoniaca che produce il color biù, la quale mette in libertà la sostanza colorante.

Digitized by Google

**Populina.** — Questa sostanza è stata scoperta da Braconnot nella scorza e nelle foglie di varie specie di pioppo, ma specialmente del *Populus Tremula*: si trova nell'acqua madre proveniente dalla estrazione della salicina dalla scorza e dalle foglie di quest'albero. Vi si aggiunge del carbonato di potassa, il quale precipita una polvere bianca, che si raccoglie e si scioglie nell'acqua bollente. La Populina cristallizza per raffreddamento, e forma degli aghi bianchi, staccati, di sapore acre e dolce, simile a quello della liquirizia; si scioglie in 70 parti di acqua bollente ed in 100 di acqua fredda; è solubilissima nell'alcool. La sua soluzione negli acidi è precipitata dall'acqua; l'acido solforico la colora di rosso. I suoi cristalli contengono 5,43 p. d'acqua di cristallizzazione.

**Santonina.** — Questo principio si riscontra nelle cime fiorite di varie specie di *Artemisia*, e nel seme santo, che altro non è che il fiore non sbocciato di queste piante. Si ottiene trattando a caldo con venti parti di alcool di 0,90, un miscuglio di quattro parti di seme santo e $^1/_4$ di calce idrata e secca. Si distilla il miscuglio fino ad ottenere dodici parti di alcool, e si filtra: la soluzione contiene della Santonina, ed una sostanza bruna combinata alla calce. Si satura con acido acetico e si fa bollire. Col raffreddamento, la Santonina si separa con un poco di resina. Si raccoglie il deposito, e si lava con alcool onde spogliarlo della resina, poi si scioglie in 8 a 10 parti di alcool di 0,80, si scalda con del carbone animale e si filtra mentre il liquido è sempre caldo. La Santonina cristallizza col raffreddamento in prismi esagoni schiacciati o in fiocchi filamentosi, intrecciati e di color bianco.

La Santonina è inodora e insipida, la sua soluzione alcoolica è decisamente amara, la sua densità è di 1,247; si fonde a 168 in un liquido incoloro, che si concreta col raffreddamento in una massa cristallina. Si sublima indecomposta, si scioglie in 5000 parti di acqua fredda, in 250 p. d'acqua bollente, in 43 d'alcool freddo, e in 2,7 d'alcool assoluto e bollente. È pure solubile nell'etere, ma assai meno che nell'alcool.

L'acido solforico concentrato la scioglie a freddo senza decomporla, ma la soluzione deposita alla lunga della santonina alterata e convertita in una sostanza resinoide. Questa trasformazione si opera prontamente coll'ebullizione del liquido.

L'acido nitrico scioglie egualmente la Santonina, e la converte a caldo in acido ossalico.

Evaporando a secchezza una soluzione di carbonato di potassa con della santonina ed estraendo il prodotto coll'alcool, si ottiene un composto neutro di santonina e di potassa, solubilissimo nell'acqua e nell'alcool e dotato di reazioni alcaline. Fatto bollire nell'acqua si decompone, e la Santonina se ne separa allo stato cristallino.

La Santonina si combina anche alla soda, alla calce ed alla barite, e i composti che ne resultano sono cristallini.

Una soluzione concentrata di santonato di potassa è precipitata dal solfato di zinco, dall'acetato di piombo, dai sali di protossido e di perossido di ferro, e da quelli d'argento e di protossido di mercurio. Tutti questi precipitati si decompongono con una prolungata ebullizione nell'acqua, e la Santonina è posta in libertà.

La Santonina contiene

73,63 p. di Carbono
7,21 d'Idrogeno
19,16 d'Ossigeno

Questi numeri corrispondono alla formola $C^6H^1O$, ma la sua capacità di saturazione è sì debole, che è necessario esprimere il suo equivalente con dodici volte questa formola. (Eilling)

**Absintina** = Si ottiene trattando coll'alcool l'estratto alcoolico dei fiori disseccati d'assenzio (*Artemisia Absinthium*), evaporando il liquido, e stemprando il residuo nell'acqua: allora una parte del principio amaro si separa, ed un'altra porzione resta disciolta insieme a dello zucchero e ad altre sostanze. Per ottenere la porzione di Absintina che s'è disciolta, si evapora, si scioglie nell'alcool, si precipita con etere lo zucchero, e si precipita nuovamente la soluzione alcoolica con dell'acqua.

Si ottiene l'Absintina allo stato puro precipitando la sua soluzione alcoolica coll'acetato di piombo, mescolandola a

dell' acqua, evaporando l' alcool a bagno maria, decomponendo il liquido filtrato con idrogeno solforato, ed evaporando il liquido a caldo.

L' Absintina costituisce una massa incolora, in parte cristallina, amarissima, solubilissima nell'alcool, nell'etere e negli alcali. La sua soluzione negli alcali è precipitata dai carbonati; la sua soluzione nell'acido acetico è precipitata dall'acqua. Per mezzo della doppia decomposizione si può combinare agli ossidi metallici.

**Genzianina.** = La Genziana rossa (*Gentiana lutea*) contiene un principio cristallino, scoperto nel 1822 da Henry e Caventou. Si ottiene coll' evaporazione spontanea della infusione eterea della genziana polverizzata, e facendo quindi ripetutamente cristallizzare il residuo nell'alcool. La Genzianina così ottenuta non è perfettamente pura. Si purifica facendola bollire con dell' acqua e della magnesia calcinata, evaporando a secco, e trattando il residuo con dell'etere.

La Genzianina forma degli aghi giallodorati, di sapore amarissimo e inodori, capaci di sublimarsi, poco solubili a freddo nell'acqua, assai più a caldo, solubilissimi nell'alcool, nell'etere e nell'acido acetico.

È senz' azione sui colori vegetabili, si scioglie più facilmente nei liquidi alcalini che nell' acqua pura, e forma cogli alcali dei composti cristallizzabili di color giallo d' oro.

**Olivile.** = Questo principio cristallino è stato estratto da Pelletier dalla così detta gomma di olivo. (*Olea Europea*).

Si ottiene trattando coll'etere la suddetta resina ridotta in polvere fine, ripigliando la parte insolubile coll'alcool bollente di 0,83, che scioglie l'Olivile e lascia un residuo di una sostanza solubile nell' acqua. La soluzione alcoolica filtrata si rappiglia col raffreddamento in massa cristallina. Si raccolgono i cristalli di Olivile, si spremono, si lavano con un po' d' alcool freddo, quindi si fanno nuovamente cristallizzare nell' alcool bollente.

L'Olivile cristallizza in aghi incolori riuniti in stelle, i quali contengono dell'acqua combinata, e la perdono fra 118° e 120° entrando in fusione. A 70° l'Olivile ritorna allo stato concreto, e forma una massa resinosa di Olivile anidro, la quale disciolta nell'alcool acquoso riprendere la primitiva quantità d' acqua, e cristallizza col raffreddamento; ma la soluzione dell'Olivile anidro nell' alcool assoluto deposita dei cristalli anidri.

L'Olivile si decompone colla distillazione secca, è poco solubile nell'acqua fredda, ma solubilissimo nell' acqua calda. L' alcool bollente lo scioglie in ogni proporzione; l' etere lo scioglie appena.

L' Olivile è perfettamente neutro, ma è più solubile nell' acqua contenente un'alcali, che nell' acqua pura, e ne è precipitato da un acido; perciò si accosta ai corpi elettro negativi. L' acido solforico concentrato scioglie l'Olivile acquistando un bel color rosso di sangue, che non tarda a divenir nero. L' acqua precipita dalla soluzione una sostanza rossa, a cui Sobrero ha dato il nome di *Olivileritina*.

L' acido cloridrico produce la stessa trasformazione al calore dell' ebullizione.

L' acido nitrico concentrato trasforma l'Olivile, coll'ajuto del calore, in acido ossalico.

Sobrero ha determinato la composizione dell'Olivile anidro, e gli ha assegnato la formola $C^{14}H^{9}O^{5}$.

L'Olivile idrato contiene un equivalente d' acqua.

Secondo Sobrero, l'Olivile si combina per doppia decomposizione all' ossido di piombo, e forma un precipitato bianco di una composizione costante, che può essere espressa dalla formola $PbO,C^{14}H^{9}O^{5}$.

Sottoposto alla distillazione secca, l'Olivile si gonfia, sviluppa dell' acqua, quindi un' olio particolare dotato di proprietà acide, e lascia un residuo carbonoso.

Il corpo oleoso è stato chiamato da Sobrero, acido *Pirolivilico*. Si purifica distillandolo ripetutamente, e raccogliendo il prodotto che passa alla temperatura di 200°.

L' acido Pirolivilico è un' olio incoloro dotato dell' odore e del sapore dell' essenza di garofani. La sua composizione elementare è la stessa di quella dell' acido eugenico ($C^{20}H^{12}O^{5}$), ma differisce da questo per la proprietà che ha di sciogliere il cloruro di calcio, e di decomporsi all' aria allorquando è combinato ad un' eccesso di base. Combinandosi alle basi perde un equivalente di acqua, lo che dimostra che l' acido oleoso ha la seguente composizione. $HO,C^{20}H^{12}O^{5}$.

L' acido Pirolivilico è prodotto da due

equiv. di olivile, $C^{28}H^{18}O^{10}$, che perdono cinque equivalenti d'acqua colla distillazione, e lasciano un residuo di 8 equiv. di carbone.

**Olivina o Olivite.** = È un'altra sostanza cristallizzabile, che ottiensi, secondo Lauderer, trattando le foglie dell'olivo con acqua acidulata, concentrando l'estratto, e saturandolo con ammoniaca. Si produce allora un precipitato giallo verdastro, che si scioglie nell'acido cloridrico, e si precipita con un'alcali dopo averlo scolorito con del carbone animale. Il precipitato disciolto nell'alcool, fornisce coll'evaporazione dei cristalli incolori, amari, solubilissimi negli acidi, senza produrre con loro de' composti cristallizzabili.

L'Olivina si fonde al calore, quindi imbrunisce e spande de' vapori aromatici.

**Meconina.** = Questa sostanza entra nella composizione dell'oppio, in cui fu scoperta da Couerbe nel 1832.

Secondo questo chimico la sua composizione può essere espressa dalla formola

$$C^5H^2\ {}^7/_2\ O^2.$$

Si ottiene, trattando l'oppio con dell'acqua, evaporando l'estratto fino ad 8° di Beaumè, ed aggiungendo dell'ammoniaca debole finchè si produce un precipitato.

Si lava quest'ultimo con acqua, quindi si riuniscono tutti i liquidi ammoniacali, si evaporano a consistenza di siroppo, e si abbandonano per quindici o venti giorni in un luogo fresco. La Meconina allora cristallizza mista a dei meconati e ad altre impurità. Si spremono i cristalli fra della carta sugante, si sciolgono nell'alcool bollente di 36° B, e si scaccia un terzo di alcool. La Meconina allora si deposita col raffreddamento; le acque madri ne danno una nuova quantità. Si purificano i cristalli spremendoli una seconda volta, e gettandoli nell'acqua bollente. Essi allora si fondono e finiscono per disciogliersi. Bisogna impiegare una quantità di acqua sufficiente a disciogliarli coll'ebullizione, scolorire il liquido con del carbone animale, e filtrare. La Meconina, che si precipita col raffreddamento del liquido, dev'essere purificata con diverse cristallizzazioni nell'etere.

La Meconina cristallizza in prismi bianchi, esagoni; è inodora, d'un sapore prima nullo, quindi acre e morzicante; non ha azione sui colori vegetabili. Si fonde a 90°, e distilla a 155° senza decomporsi; si solidifica col raffreddamento in una massa bianca simile ad un corpo grasso; in contatto della aria brucia con fiamma luminosa. È poco solubile nell'acqua fredda, assai più nella calda, dove diviene, in principio, fluida come un olio. È molto più solubile nell'alcool e nell'etere. Gli alcali fissi la sciolgono pure, ma l'ammoniaca non la scioglie. Gli acidi cloridrico ed acetico la sciolgono egualmente.

L'acido solforico scioglie la Meconina acquistando un bel color verde cupo, che l'alcool cambia in rosa, e l'acqua in rosso, precipitando dei fiocchi di una sostanza bruna.

L'acido nitrico converte la Meconina in *Acido Nitromeconico*, detto anche *Nitromeconina*. Questo prodotto si ottiene sciogliendo la meconina nell'acido nitrico ed evaporando fino a cristallizzazione. Forma dei cristalli gialli, dotati secondo Couerbe della seguente composizione

$$C^{20}H^9AzO^{18}$$

Quando si tratta della Meconina fusa con del gas cloro, si ottiene una massa di color rosso sanguigno, che si concreta col raffreddamento in aghi giallo-rossastri, quasi insolubili nell'acqua, e solubilissimi nell'alcool bollente, da cui si depositano coll'evaporazione spontanea perfettamente incolori, e misti ad una sostanza resinosa gialla e viscosa, che può togliersi per mezzo dell'etere. I cristalli contengono 5,4 p.°/₀ di cloro, che perdono per mezzo degli alcali o dell'ossido d'argento. Disciolti in un lissivio di potassa bollente, se si satura il liquido con acido nitrico, forniscono delle laminette bianche perlacee di un acido non clorurato, e dotato della seguente composizione $C^{14}H^7O^{10}$. Esso ha ricevuto il nome di *Acido Mecloico*.

**Picrotossina o Menispermina.** — Questo principio fu scoperto nel 1812 da Boullay nella galla di levante (*Menispermum cocculus*). Fu creduto in principio un'alcaloide, ma Casaseca dimostrò in seguito la sua vera natura.

Si ottiene trattando coll'alcool le galle di levante, ed evaporando l'estratto a dolce

calore. La Picrotossina cristallizza allora sotto uno strato oleoso. Se ne ritirano i cristalli, si spremono fra della carta sugante, si sciolgono nell'alcool, si scolorano con del carbone animale, e si fanno nuovamente cristallizzare.

Secondo Meissner, si ottengono dei cristalli di Picrotossina anche evaporando semplicemente la decozione delle galle di levante.

La Picrotossina forma dei piccoli prismi quadrilateri, bianchi e trasparenti, ovvero degli aghi aggruppati in stelle; è inalterabile all'aria, inodora, dotata di un sapore eccessivamente amaro. Non ha azione sui colori vegetabili; ad un'alta temperatura si decompone senza entrare in fusione. È poco solubile nell'acqua fredda, si scioglie in 25 p. d'acqua bollente e in 5 d'alcool bollente di 0,800. È pure solubile nell'etere. Si scioglie meglio negli acidi, nell'aceto, p. esempio, che nell'acqua pura, ma non forma nessuna combinazione salina. Si scioglie anche negli alcali.

L'acido solforico la scioglie colorandosi di giallo zafferano, l'acido nitrico la trasforma in acido ossalico.

La Picrotossina è il principio attivo dei frutti del Menispermum. Presa internamente cagiona delle vertigini, delle convulsioni ed anche la morte.

Pelletier e Couerbe le assegnano la formola

$$C^{12}H^{14}O^{5}.$$

**Calumbina**=Questo principio è stato scoperto nel 1830 da Wittstock, nella radice del calumbo (*Menispermum palmatum*). Si tratta questa radice con due o tre volte il suo peso di alcool di 0,83, e si riduce l'estratto a un terzo del suo volume. Dopo qualche giorno vi si osservano dei cristalli di calumbina, che si lavano con dell'acqua, e si purificano con del carbone animale dopo averli sciolti nell'alcool. La soluzione filtrata dà della Calumbina pura.

Si può anche ottenere trattando la radice di calumbo coll'etere, e abbandonando l'infusione all'evaporazione spontanea.

La Calumbina cristallizza in prismi obliqui a base romba, incolori e trasparenti, ovvero in aghi bianchi.

È di sapore amarissimo, non ha odore, non ha azione sui colori vegetabili, si fonde a un dolce calore, e colla distillazione secca somministra dei prodotti esenti di ammoniaca. A freddo è poco solubile in ogni veicolo; l'alcool bollente di 0,83 ne scioglie $^1/_{40}$ o $^1/_{50}$ del suo peso.

L'acido nitrico e l'acido cloridrico sciolgono la Calumbina senza alterarla. L'acido solforico concentrato la scioglie colorandosi di arancione, e l'acqua precipita dalla soluzione dei fiocchi rossi.

Liebig l'ha trovata composta di

| | |
|---|---|
| Carbono | 66,36 |
| Idrogeno | 6,17 |
| Ossigeno | 27,47 |

**Esculina**=Questa sostanza si estrae dalla scorza del castagno d'india (*Aesculus Hyppocastanum*) per mezzo dell'alcool caldo. Si presenta sotto la forma di lamine incolore, o sotto quella di una polvere bianca. È di sapore leggiermente amaro; esposta al calore si fonde e si decompone. È appena solubile nell'acqua fredda. La sua soluzione è rimarchevole pel dicroismo che presenta. Essa è trasparente per trasmissione e di un bel colore azzurro per riflessione, e ciò anche quando la quantità dell'esculina disciolta è piccolissima. Questo colore sparisce cogli acidi e ricomparisce cogli alcali. La composizione dell'Esculina è rappresentata dalla formola $C^{16}H^{9}O^{10}$.

**Esperidina** = Questo principio è stato trovato nel 1828 da Lebreton nella parte spongiosa e bianca degli aranci e dei limoni. Se ne estrae trattando la parte indicata degli aranci con acqua bollente, e saturando l'estratto con del latte di calce. Dopo avere evaporato a secchezza, si riprende il residuo con alcool e si evapora il liquido filtrato, poscia si tratta a freddo il nuovo residuo con venti volte il suo peso di acqua distillata o di aceto, e si abbandona il miscuglio al riposo durante otto giorni. L'Esperidina allora si deposita, e si purifica con delle cristallizzazioni nell'alcool.

Essa costituisce degli aghi bianchi setacei, aggruppati in mammelloni, inodori insipidi, fusibili ad un leggiero calore in una massa resinoide, che ad una tempe-

ratura maggiore s' infiamma e spande un odore aromatico.

Si scioglie negli acidi colorandoli diversamente, è insolubile nell'acqua fredda, si scioglie in 60 parti d' acqua bollente, è solubilissima nell' alcool bollente ed insolubile nell' etere.

L' Esperidina si scioglie anche facilmente nei lissivi alcalini.

**Dafnina**=Questa sostanza esiste nella scorza del Mezereo (Daphne Mezereum), dove fu scoperta da Vauquelin, e da cui si estrae trattando la scorza coll' alcool, evaporando la tintura, trattando l'estratto coll' acqua, precipitando con dell'acetato di piombo basico, decomponendo il precipitato con dell' idrogeno solforato, ed evaporando la soluzione fino a cristallizzazione.

La Dafnina forma dei cristalli incolori ed aggruppati, di sapore alquanto acre ed amaro, poco solubili nell'acqua fredda più solubili nell' acqua bollente, nell' alcool e nell' etere. Gli alcali colorano in giallo la Dafnina; gli ossidi metallici non precipitano la sua soluzione acquosa; l'acido nitrico la trasforma in acido ossalico.

**Zantopicrina**=Questo principio è stato scoperto da Chevallier e Pelletan nella scorza del *Zanthoxilum Clava Herculis*. Si ottiene, trattando il residuo prima con acqua fredda e quindi coll'etere. La parte insolubile in questi due veicoli è in seguito disciolta nell' alcool, e colla evaporazione spontanea della soluzione fornisce dei cristalli di Zantopicrina.

Questa sostanza forma degli aghi giallo verdastri, confusi, dotati di splendore setaceo; è amarissima, astringente, inodora. Non è acida nè alcalina, e si sublima in parte col riscaldamento. È solubilissima nell' alcool, poco solubile nell' acqua, insolubile nell' etere. L' acido solforico la colorisce di bruno, e la colorazione sparisce colla saturazione dell'acido, l'acido nitrico le comunica una tinta rossastra; l' acido cloridrico non l' altera.

**Smilacina**=È stata trovata da Pallota nella salsapariglia ( Smilax Salsaparilla ); si deposita sotto forma cristallina quando si riduce coll' evaporazione fino all' ottavo del suo volume l' estratto alcoolico della radice di salsapariglia, precedentemente scolorito con del carbone animale. Con una nuova cristallizzazione si ottiene pura. Costituisce degli aghi incolori, inodori, solubilissimi nell'acqua e nell' alcool bollenti, meno solubili a freddo in questi liquidi.

La Smilacina si scioglie negli acidi e negli alcali allungati, e se ne separa inalterata quando si neutralizzano.

Dietro le analisi che Petersen ha fatto di questa sostanza, la sua composizione può essere espressa dalla formola

$$C^{15}H^{12}O^{4}.$$

Esistono molti altri principj neutri cristallizzabili proprj a certe piante in particolare, i quali offrono poca importanza e non sono anche stati bene studiati. Noi ci limiteremo a rammentarli.

La **Fillirina**, scoperta da Carbonieri nella scorza della *Phyllirea media* e della *Phyllirea latifolia*.

La **Liriodendrina** estratta da Emmet dalla scorza del *Liriodendron tulipifera*.

La **Picrolichenina**, che esiste in un lichene distinto dai botanici col nome di *Variolaria amara*.

L' **Illicina**, che ottiensi dalle foglie dell' *Ilex aquifolium*.

La **Lillacina**, principio amaro della *Syringa vulgaris*.

L'**Elaterina**, estratta da Martius dal sugo dei frutti dell'elaterio. ( *Momordica elaterium*.

La **Lactucina**, la quale costituisce probabilmente il principio attivo dell' estratto della *Lactuca sativa* e della *Lactuca virosa*, ossia del così detto tridace delle farmacie.

La **Piombagina**, estratta da Dulong d'Astarfat dalla radice della *Plumbago europoea*.

La **Ciclamina**, ottenuta dalla radice del *Cyclamen europoeum*.

**L'IMPERATORINA**, trovata da Osann nella radice della *Imperatoria ostruthium*.

La **FRASSININA**, che esiste nella scorza del *Fraxinus excelsior*.

La **QUASSINA**, estratta da Winkler dal così detto legno amaro o del Surinam (*Quassia amara*).

GENERE III.

## Principj neutri incristallizzabili.

**GOMMA.** = La Gomma è un principio neutro incristallizzabile, che si riscontra costantemente nel sugo delle piante, ed è secreto dal tronco di certi alberi, su cui si raccoglie in gocce o lacrime. Anticamente, sotto il nome di Gomma si confondevano dei trasudamenti vegetabili di natura molto diversa, e non aventi a comune che l' aspetto; ma nuove ricerche permettono oggi di definire le Gomme in un modo preciso. Sono queste, delle sostanze solide, nentre, incristallizzabili, trasparenti, incolore, insipide, inodore, di frattura concoide, insolubili nell'etere, nell'alcool, negli olj grassi ed essenziali, incapaci di fermentare, e trasformabili in acido mucico sotto l'azione ossidante dell'acido nitrico.

Le gomme sono di due specie, cioè

1°. Gomme solubili nell'acqua fredda
2°. Gomme che si gonfiano nell'acqua fredda senza discioglierst.

### I. Gomme solubili nell'acqua

**ARABINA.** = $C^{12}H^{11}O^{11}$. — Arabina disseccata a 130° = $C^{12}H^{10}O^{10}$. — Arabina nella sua combinazione coll'ossido di piombo. = $C^{12}H^{10}O^{10}$.

È il principio essenziale della gomma arabica, che trasuda da diverse specie di *Acacia* (*Acacia vera*, *A. tortilis*, *A. Senegal*, *A. Arabica* ec. ec.

La gomma arabica è dura, della densità di 1,3 a 1,4; la sua frattura è lucida e concoide, il suo sapore è sciocco o leggiermente dolciastro; si scioglie nella bocca e si attacca fortemente ai denti. Allo stato puro è trasparente ed incolora; le qualità inferiori sono gialle o brune, ma possono essere scolorite per mezzo di un poco di cloro. Disseccata all'aria, la gomma arabica ritiene circa il 16 p. °/₀ d'acqua, che perde a poco a poco colla disseccazione al bagno maria. Contiene inoltre li 3 p°/₀ di sali.

La soluzione di una parte di gomma arabica in 3 parti di acqua, ha una consistenza siropposa; quando si tritura con ¹/₄ di borace si rappigiia in massa gelatinosa, che la soluzione di zucchero, gli acidi ed il tartrato di potassa fanno tornare allo stato fluido.

La soluzione di gomma è precipitata dall' alcool concentrato, ed è coagulata dalla potassa; però un eccesso di questi alcali ridisciogliе il coagulo, ma l' alcool precipita la combinazione. Il silicato di potassa precipita la soluzione acquosa di gomma in fiocchi gialli, solubili in un'eccesso di potassa caustica. Se si aggiunge del bisolfato di rame ad una soluzione di gomma resa alcalina da un poco di potassa, si produce un precipitato azzurro, che può scaldarsi fino all'ebullizione del liquido senza che annerisca.

La soluzione acquosa di gomma non è capace di subire la fermentazione alcoolica, ma invece tenuta lungamente esposta all'aria acquista delle reazioni acide.

Secondo Brugnatelli, Biot e Persoz, la gomma disciolta nell' acqua e mescolata all'acido solforico in determinate proporzioni, tenuta esposta per qualche tempo alla temperatura di 96°, si trasforma in zucchero d'uva.

**MUCILLAGGINE.** = È una specie di gomma poco diversa dall' arabina. Si riscontra in varj semi, come in quelli del lino (*Linum usitatissimum*) e del cotogno (*Pyrus cidonia*), e nei canali di varie piante, come le borrane e le malvacee. La Mucillaggine si estrae da queste

parti facendole macerare nell'acqua a freddo, o facendone un' infusione coll' acqua bollente, e quindi trattando il liquido con alcool. La Mucillaggine si precipita.

Questa sostanza si distingue dalla gomma arabica per essere meno trasparente e meno fragile allo stato secco. Inoltre la sua soluzione acquosa è spesso precipitata da degli acidi e dei sali, che non cagionano alcun cambiamento nella soluzione di gomma, come l'allume, le soluzioni di stagno e il sal di saturno. Il silicato di potassa e il borace non l'alterano affatto.

Le Mucillaggini forniscono tutte delle ceneri composte essenzialmente di carbonato e fosfato di calce; qualche volta contengono anche della magnesia, della potassa e dell'ossido di ferro. Trattate coll'acido nitrico, le mucillaggini forniscono dell' acido ossalico e dell' acido mucico. Sotto l'influenza dell'acido solforico allungato, si trasformano in zucchero d'uva.

L'analisi della Mucillaggine conduce alla formola $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Le differenze di aspetto fisico delle diverse mucillaggini devono attribuirsi alla varia proporzione dei sali che contengono, e specialmente del fosfato di calce.

### II. Gomme che si gonfiano nell' acqua fredda senza disciogliersi

**Bassorina.** = Costituisce la parte essenziale della gomma adraganie e della gomma di Bassora. È quasi sempre accompagnata in queste sostanze, da un poco di fecola, ed infatti l' iodio le colora di azzurro.

La Bassorina somiglia molto per l'aspetto alla gomma ordinaria, ma è meno trasparente e non si scioglie nell'acqua fredda; soltanto vi si gonfia moltissimo e forma una gelatina trasparente e molto densa. L' acqua bollente non la scioglie in un modo completo; gli alcali ed il vetro solubile la sciolgono. La Bassorina presenta la stessa composizione della mucillaggine.

**Cerasina.** = Guerin distingue con questo nome la parte insolubile dell'orochicco, o gomma dei susini, dei ciliegi e dei mandorli, ma essa differisce pochissimo dalla bassorina. La parte solubile dell'orochicco consiste in arabina.

**Pectina.** = Il sugo delle mele, della uva spina, delle ciliege, e di varj altri frutti cotto collo zucchero possiede la proprietà di rappigliarsi in gelatina ad un certo punto di concentrazione. Braconnot ha dimostrato che tal proprietà è dovuta ad un principio comune a tali frutti, e lo ha distinto col nome di Pectina, dal vocabolo greco πηκτις che significa coagulo.

Per separarlo dai frutti che lo contengono, se ne spreme il sugo, si porta all' ebullizione, si filtra, e si mescola a dell' alcool. Dopo qualche giorno il liquido si rappiglia in una gelatina incolora, che si ridisciogliè nell'acqua, e si precipita a più riprese coll' alcool.

Il precipitato lavato ripetutamente con questo liquido, consiste in Pectina. La Pectina è semitrasparente e somiglia alla colla di pesce quando questa è disseccata in placche sottili; in contatto dell' acqua si gonfia senza sciogliersi completamente, e forma una gelatina. Colla combustione somministra sempre una certa quantità di cenere, composta principalmente di carbonato e di fosfato di calce.

L' acido nitrico la trasforma in acido ossalico ed acido mucico. Gli alcali la trasformano in un acido particolare, detto *Pectico.*

Gli acidi allungati non la trasformano in zucchero d' uva.

**Acido pectico.** = È stato pure scoperto da Braconnot. È assai sparso nel regno vegetabile ed esiste in molte radici, come nelle patate, nelle carote, nelle rape ec. ec. Si ottiene ancora per l' azione degli alcali sulla pectina dei frutti. Si prepara trattando le parti vegetabili che lo somministrano con acqua leggiermente alcalina, e decomponendo le soluzioni con un' acido. Se s' impiegano p. es. delle carote, si raspano, se ne spreme la polpa, si lava il residuo con acqua pura finchè le acque delle lavature scolano colorite; poi per 50 parti di residuo espresso, si prendono 300 parti di acqua ed una di potassa caustica, e se ne fa bollire il miscuglio durante un quarto d' ora; e dopo aver filtrato a caldo, si spreme il residuo.

Il liquido filtrato si rappiglia in gelatina col raffreddamento. Si precipita l' acido Pectico per mezzo dell' acido cloridrico, o meglio si mescola il pectato di potassa ad una soluzione allungata di cloruro di calcio finchè si forma un precipitato. Si raccoglie quest' ultimo, si lava con acqua fredda, si scalda con un po' d'acqua leggiermente acidulata con acido cloridrico, che serve a sciogliere la calce e la fecola, e dopo aver sottoposto il residuo a nuove lavature coll' acqua fredda, si dissecca a dolce calore.

L'acido Pectico, allo stato secco, si presenta in laminette trasparenti. È appena solubile nell' acqua fredda, e vi si gonfia poco; è alquanto solubile a caldo.

Precipitato dalle sue combinazioni cogli alcali, costituisce una gelatina incolora e trasparente, di sapore agretto, che arrossa il tornasole, ed è più solubile nell'acqua bollente. Combinandosi alle basi, l' acido Pectico costituisce i *Pectati*.

Queste combinazioni si sciolgono facilmente a caldo nei lissivi alcalini.

L' acido Pectico è un' acido organico assai energico, e scaccia l' acido carbonico dai carbonati alcalini. Presenta in generale una grande affinità per gli ossidi dei metalli pesanti, ed in particolare per gli ossidi di piombo e di rame.

L' acido Pectico scaldato con un eccesso di alcali caustico si converte in acido ossalico, riscaldato con acido solforico concentrato si trasforma in zucchero di uva.

Una soluzione d' acido Pectico in un lissivio debole di potassa, con una ebullizione prolungata perde la proprietà di esser precipitata dagli acidi. Si produce allora un nuovo acido isomerico coll' acido pectico, al quale Fremy ha dato il nome di acido Metapectico. Le ricerche istituite dai varj chimici sulla costituzione dell'acido Pectico conducono a dei resultati differenti. Secondo Regnault l' acido Pectico, nella sua combinazione coll' ossido di argento contiene $C^{12}H^{7}O^{10}$, e secondo Mulder

$$C^{12}H^{8}O^{10}.$$

Maggiore incertezza esiste sulla composizione della pectina, e sulle sue relazioni coll' acido pectico.

## *Principi estrattivi*

Negli estratti di certe parti vegetabili esistono sovente dei principj, i quali, benchè dotati di proprietà attive e medicamentose, ricusano non pertanto di cristallizzare, sia nell'acqua, sia nell'alcool o in qualunque altro veicolo dissolvente.

Questi principj sono conosciuti col nome generale di *Estrattivi*, ma sono stati pochissimo studiati.

Forse non si è anche riusciti a farli cristallizzare perchè non si è ancora potuto purificarli completamente dai sali, da certi principj organizzabili vegetabili, come l' albumina e la fibrina, e dai prodotti dell' ossidazione di questi principj, che si formano durante l' evaporazione de'sughi o delle infusioni delle parti vegetabili, i quali li accompagnano costantemente negli estratti.

Queste sostanze hanno dunque sempre bisogno di essere attentamente esaminate. Tali sono per esempio

L' **Ergotina**, che costituisce il principio attivo della Segale Cornuta.

La **Catartina**, in cui risiede il potere purgativo della sena (*Cassia lanceolata*, *Cassia senna*)

La **Colocintina**, a cui la coloquintida (*Cucumis colocynthis*) deve la sua drasticità e l' eccessiva sua amarezza.

L'**Juglandina**, che è il principio del mallo della noce, il quale imbrunisce rapidamente all'aria, e colora di verde i sali di ferro.

GENERE IV.

## Sostanze coloranti non azotate

Le parti vegetabili devono il loro colore a delle sostanze, ora azotate, ed ora

non azotale. L' industria impiega ancora alcuni principj che esistono nelle piante allo stato incoloro, e che si colorano per l'effetto di certi particolari trattamenti.

Il colore non costituisce un carattere chimico; perciò non potrebbe bastare all' aggruppamento delle sostanze di cui trattiamo, se non esistesse veramente fra di esse una certa comunanza di proprietà.

D'altronde questi corpi sono ancora pochissimo studiati, e non v'ha che l'indaco sul quale si posseggano delle cognizioni esatte. Non si sa ancora quali proprietà essenziali distinguano le sostanze coloranti azotate, dalle non azotate.

Le parti vegetabili colorite contengono ordinariamente due principj coloranti, o anche un maggior numero; perciò l'estrazione di ciascuno di essi allo stato puro è difficilissima.

La solubilità delle sostanze coloranti è molto variabile: le une sono solubili nell'acqua, le altre non si sciolgono che nell'alcool e nell'etere; tutte sono capaci di combinarsi agli alcali e di neutralizzarli; molte fra di esse si combinano agli acidi.

In presenza della luce, e specialmente in contatto dell' umidità, le sostanze coloranti provano una certa alterazione: assorbono l'ossigeno, perdono il loro colore, ed imbianchiscono. La maggior parte di queste sostanze subiscono la stessa alterazione quando si mantengono in una corrente d'aria scaldata fra 120° e 200°, o quando si espone all'aria la loro soluzione in un lissivio alcalino. In questo caso l'azione è assai più rapida, giacchè l'alcali favorisce l'assorbimento dell'ossigeno.

Gli alcali, e spesso anche gli acidi hanno la proprietà di far cambiare istantaneamente il colore alle sostanze coloranti.

Un gran numero di queste sostanze non si trovano nelle piante nello stesso stato che dopo la loro estrazione; così la radice della robbia è gialla allo stato di freschezza, e non si colorisce che per una specie di fermentazione; il legno del Brasile, e quello di campeggio sono gialli o giallo-scuri allo stato verde, e ambedue divengono rossi per l'azione dell'aria. Una decozione di questi due legni assorbe lo ossigeno dell' aria e diviene più cupa, e per un contatto prolungato vi si producono dei principj coloranti cristallini che non trovansi nel legno verde.

Le sostanze di cui terminiamo di parlare devono adunque il loro colore all'assorbimento di una certa quantità di ossigeno, che spesso può esser loro tolta per mezzo degli agenti riduttori, come l' idrogeno solforato e lo zinco: questa riduzione le rende allora incolore. Esposte, in questo modo scolorite, all' azione dell'aria, riassorbono l'ossigeno e riprendono il loro primitivo colore.

L' acido solforoso ha pure la proprietà di scolorire le sostanze coloranti. Ognun sa, per esempio, che si può togliere dalla biancheria le macchie di ciliegia o di altro frutto, bagnandole con un po' d'acqua e dirigendovi quindi il gas che emana da uno zolfanello in combustione. In tali circostanze, il gas solforoso decompone la sostanza colorante, impadronendosi di una porzione del suo ossigeno per trasformarsi in acido solforico. Questo si combina allora al nuovo prodotto, dimodochè bisogna aver cura di lavare la tela smacchiata, onde non vi si formi a poco a poco un foro, per l'azione corrosiva dell'acido solforico. Di più, senza questa precauzione, la macchia dopo qualche tempo ricomparirebbe, a motivo dell' assorbimento dell'ossigeno operato dalla sostanza colorante imbianchita.

Il cloro distrugge pure le sostanze coloranti, ma per un azione diversa da quella dell'acido solforoso o dell'idrogeno solforato. Difatto, esso s'impadronisce del loro idrogeno per formare dell'acido cloridrico, nel mentre che un certo numero di equivalenti di cloro si sostituiscono all' idrogeno che è stato tolto.

Le sostanze scolorite dal cloro non possono adunque riprendere il loro colore coll' esposizione all' aria.

La maggior parte delle sostanze coloranti hanno una grande affinità per l'allumina, l'ossido di stagno, ed altri ossidi che tengono il posto fra gli acidi e le basi: le loro combinazioni con questi ossidi hanno ricevuto il nome di *Lacche*, e sono impiegate in pittura.

Le lacche a base di allumina si preparano ordinariamente sciogliendo la sostanza colorante in una soluzione di allume, e precipitando la soluzione con un alcali.

L'allume solo non fa nascere alcun pre-

cipitato in una soluzione di sostanza colorante, ma esso gode della proprietà rimarchevole di fissarla sui tessuti. Così, un tessuto può essere immerso in una soluzione di curcumina senza tingersi in alcuna maniera: la sostanza colorante non fa che imbeverlo, e può essere tolta completamente con delle lavature; l'allume non la precipita minimamente, ma se il tessuto è stato precedentemente impregnato d'una soluzione d'allume, la sostanza colorante vi si fissa e non può più esserne separata colle lavature. Il protocloruro di stagno e varj altri sali metallici agiscono nello stesso modo.

Nell'arte tintoria questi sali hanno ricevuto il nome di *Mordenti*.

Il carbone vegetabile ed il carbone animale hanno la proprietà di scolorire la maggior parte delle soluzioni delle sostanze coloranti, combinandosi alle sostanze medesime.

Quest'azione è favorita considerevolmente dalla presenza di un poco d'acido libero, ed è resa nulla dagli alcali, i quali anzi riprendono il corpo colorante al carbone.

**Clorofilla.**— È il principio verde delle piante. Tutte le foglie, i cauli delle piante erbacee, i giovani rami, e i frutti non maturi delle fanerogame sono coloriti di verde. Non v'ha che le piante delle classi inferiori del regno vegetabile, come le alghe, i funghi, i licheni, ed i fuchi, che sieno privi di questo colore. Perciò la Clorofilla costituisce la sostanza colorante organica più sparsa in natura. Essa è stata esaminata da diversi chimici, i quali però non si accordano nei resultati ottenuti; e ciò permette di supporre che abbiano operato su dei miscugli. Le ricerche più esatte su questo corpo debbonsi a Berzelius. Egli lo ha estratto dalle foglie del sorbo, facendole digerire allo stato di freschezza nell'etere. Si scaccia l'etere dall'estratto, quindi si tratta il residuo con dell'alcool anidro; si evapora la soluzione alcoolica, e vi si versa dell'acido cloridrico: in tal modo essa acquista un bel colore smeraldo, e lascia una sostanza insolubile e di color cupo. L'acqua precipita la Clorofilla dalla soluzione acida; si raccoglie, si lava con acqua bollente, e si fa digerire in una soluzione concentrata di potassa; si filtra e si aggiunge al liquido dell'acido acetico. Allora la Clorofilla si precipita allo stato puro, in fiocchi di un bel verde.

La Clorofilla, dopo essere stata disseccata, si presenta sotto la forma di una massa verde cupa, infusibile, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, nell'etere e negli acidi solforico e idroclorico concentrati; essa è precipitata da queste soluzioni per mezzo dell'acqua.

Il cloro la trasforma prima in una sostanza gialla, quindi in una sostanza grassa incolora.

L'acido nitrico le comunica un bel color rosso di fuoco, senza cagionare alcuno sviluppo di gas; in questo stato l'acqua non la precipita più dalla soluzione.

Gli alcali la sciolgono, colorandosi di verde. L'acqua di calce e quella di barite danno colla Clorofilla dei precipitati da cui l'alcool e l'etere non estraggono più nulla. La Clorofilla si combina anche all'ossido di piombo.

La Clorofilla è per le sue proprietà un corpo intermedio fra i corpi grassi e le resine. Quando si espone all'azione dei raggi solari, ingiallisce, e si trasforma probabilmente in una sostanza identica a quella che colora di giallo le foglie d'autunno, e a cui Berzelius ha dato il nome di *Xantofilla*.

La Clorofilla, per la sua grande importanza nei fenomeni della vita delle piante, e per le rimarchevoli trasformazioni che subisce nelle medesime sotto l'influenza degli agenti esterni, merita certo di essere più attentamente studiata.

**Sostanze coloranti della robbia.**

La Robbia non è altro che la radice della *Rubia tinctorum* spogliata dalle fibrille, dalla epidermide e dalla parte midollare, e quindi disseccata, polverizzata e messa in commercio.

La pianta che la produce si coltiva in grande nell'Asia minore, ov'è conosciuta col nome di Alizari, ma s'incontra anche assai spesso nei paesi meridionali di Europa.

La sostanza colorante della Robbia è stata l'oggetto delle ricerche di diversi chimici. Kuimann, Robiquet e Colin, Gaultier de Claubry e Persoz, ed infine Runge, se ne

sono occupati. I loro resultati sono poco d'accordo. Noi esporremo soltanto i resultati delle ricerche di Runge, che sono le più recenti.

Questo chimico ha estratto dalla robbia cinque sostanze coloranti diverse, di cui tre sono rosse e insolubili nell' acqua, una gialla, solubile in questo liquido, ed infine una bruna, insolubile. Le prime tre sono state distinte coi nomi di

Principio *porporino*
Principio *rosso*
Principio *arancione*

**Principio porporino.** — Si ottiene facendo digerire la radice nell' acqua fredda, poscia trattandola con una soluzione d' allume concentrata e bollente. Col raffreddamento della soluzione filtrata a caldo, si deposita una sostanza rosso bruna, che si separa dal liquido sovrastante. Allora si aggiunge a questo dell'acido solforico, e si abbandona al riposo. Dopo alcuni giorni vi si trova un precipitato rosso formato in gran parte di allumina. Si raccoglie, si lava con acqua, poi dopo averne estratto l'allumina per mezzo dell'acido cloridrico si scioglie nell'alcool. Coll'evaporazione spontanea la soluzione deposita una polvere cristallina di color rosso porpora, la quale costituisce il principio colorante di cui si tratta.

Questo principio si volatilizza in parte senza decomporsi, ma la porzione sublimata non ha l'apparenza cristallina. È poco solubile nell'acqua fredda, ma si discioglie alquanto a caldo. La sua soluzione alcoolica è intorbidata dall'acqua. Gli acidi allungati lo sciolgono a caldo colorandosi di giallo, e col raffreddamento lo depositano sotto la forma di fiocchi arancioni. Gli alcali lo sciolgono acquistando un color rosso scarlatto. Ha una grandissima affinità per la la calce, di modo che si combina intieramente a questa base quando si fa bollire la sua soluzione con della creta. Si unisce anche al fosfato di calce e a diversi altri sali di questa base.

**Principio rosso.** — Costituisce la parte essenziale della massa che si deposita col raffreddamento della decozione della robbia nella soluzione d'allume. Si spoglia dal principio porporino trattandola a caldo coll'acido cloridrico, sciogliendo il residuo nell'alcool, precipitando questa soluzione con una soluzione concentrata di allume, e facendo cristallizzare il precipitato nell'etere. Si ottiene così sotto la forma di una polvere giallo scura e cristallina. È fusibile e sublimabile in aghi gialli splendenti, ma lascia un piccolo residuo di carbone; si scioglie nell'acqua bollente, da cui si precipita col raffreddamento allo stato fioccoso. L' alcool e l' etere lo sciolgono acquistando un color giallo rossastro. L'ammoniaca lo scioglie acquistando un bel color porpora.

**Principio arancione.** — Per ottenerlo, si lava convenientemente la robbia coll'acqua, si pone in digestione nell'acqua tepida, quindi si filtra il liquido attraverso della mossolina. Dopo alcune ore, il principio arancione si deposita in cristalli splendenti, che si raccolgono e si fanno cristallizzare nell'alcool bollente; poscia si lavano con alcool freddo finchè una porzione di essi, presa per saggio, si scioglie nell'acido solforico con un color giallo deciso. Il principio arancione consiste in una polvere gialla, fusibile, e sublimabile in una massa giallo bruna. L'acqua bollente lo scioglie appena, come pure l'alcool freddo, ma l'etere e l'alcool bollente lo sciolgono assai bene.

I tre principj coloranti di cui terminiamo di parlare, costituiscono col loro insieme la parte colorante della robbia. La così detta *Alizzarina* di Robiquet, non è che un miscuglio di questi principj, in cui però predomina il principio rosso di Runge.

La robbia allo stato fresco non è rossa, sivvero gialla. Il cambiamento del suo colore è dovuto ad una specie di fermentazione o piuttosto di una ossidazione, giacchè l'accesso dell'aria v' ha una grandissima influenza. Nonostante, la natura di questa trasformazione non è anche stata ben determinata. È probabile che i varj principj coloranti della robbia non sieno che dei derivati di un solo principio; almeno si è indotti a crederlo dall' osservare che ciascuno di essi fornisce con un moderato riscaldamento, una quantità più o meno grande di una stessa sostanza volatile, che si sublima in aghi di colore giallo, e che è suscettibile di esser fissata sulle stoffe con tutte le gradazioni del rosso.

Gli umori della economia animale sciolgono con facilità la sostanza colorante della robbia; l'orina si colora di rosso, il latte di giallo e deposita della caseina di color rosa. Questa proprietà dev' essere attribuita all' affinità che ha l' albumina allo stato di soluzione per la sostanza colorante della robbia. Le ossa degli animali che si sono lungo tempo nutriti colle radici di robbia sono colorite di rosso. Questo fatto è facile a spiegarsi, dopo ciò che abbiamo detto della grande solubilità della robbia negli umori animali, e della sua affinità pei sali a base di calce.

La così detta *Lacca di robbia*, non è altro che la combinazione dell' allumina colla sostanza colorante della robbia. Essa è molto ricercata nella pittura, a motivo della bellezza e della solidità del suo colore. Secondo Robiquet, si ottiene una bellissima lacca, facendo macerare due parti di robbia in 8 di acqua per dieci minuti, spremendo fortemente la massa, e ripetendo due volte la stessa operazione; poi scaldando il residuo a bagno maria con una soluzione di una parte di allume in dodici di acqua per due o tre ore, e decomponendo il liquido filtrato con del carbonato di soda, che si aggiunge a poco per volta. La prima porzione del precipitato è la più bella; perciò si raccoglie separatamente, si lava e si dissecca.

**Ematina o ematossilina**=È il principio rosso del legno del campeggio (*Hoematoxylon campechianum*). È stato scoperto da Chevreul.

Per ottenerlo, si evapora a secchezza l' estratto acquoso del legno di campeggio, e si tratta il residuo con alcool bollente di 0,84; si aggiunge un po' d'acqua al liquido filtrato, e si evapora di nuovo. L'Ematina allora cristallizza, e può esser purificata per mezzo di lavature coll' alcool freddo. Essa cristallizza in lamine risplendenti, di color giallo rossastro; è inalterabile all'aria e dotata di un sapore acre ed amaro. Allo stato puro è poco solubile nell' acqua, ma anche in piccolissima quantità è capace di colorirla di rosso. Si scioglie assai bene nell' alcool e nell' etere. La sua soluzione acquosa è scolorita dalla presenza di una lamina di zinco. Kuhmann ha osservato nel liquido scolorito la formazione di cristalli bianchi. Diversi acidi ravvivano il colore della Ematina; gli alcali la colorano di porpora, poi di violetto. L' allume la precipita e la colora di violetto; molti sali metallici come il protocloruro di stagno, l'acetato di piombo ec. ec. formano con essa dei precipitati azzurri; la gelatina animale la precipita in fiocchi rossi.

**Cartamina.** (Acido Cartamico di Doebereiner). È la sostanza colorante dei fiori del Cartamo (*Carthamus tinctorius*). Si ottiene spogliando prima il cartamo dalla sostanza colorante gialla che contiene, per mezzo della acqua fredda acidulata con acido acetico, quindi trattandolo con una soluzione allungata di carbonato di soda, e precipitando il liquido per mezzo dell' acido citrico, dopo avervi immerso della lana o del cotone. La Cartamina si precipita su queste sostanze, e può quindi esser loro tolta per mezzo del carbonato di soda. Precipitando nuovamente la soluzione alcalina coll'acido citrico, la Cartamina si deposita. Sembra che l'uso della lana e del cotone sia indispensabile per precipitare tutta la Cartamina dalla sua prima soluzione alcalina.

Secondo Doebereiner, la Cartamina è dotata di reazione acida, e non è che poco solubile nell' alcool e nell'etere. La soda saturata di Cartamina cristallizza in aghi fini, incolori, aventi uno splendore setaceo, i quali divengono rossi istantaneamente coll' aggiunta di un' acido.

**Bresilina.** = Questo nome è stato dato da Chevreul alla sostanza colorante del legno del Brasile o di Fernambucco. (Caesalpinia brasiliensis, C. crista). Si ottiene con un processo analogo a quello dell' estrazione della ematina.

La Bresilina cristallizza in prismi arancioni, solubili nell'acqua e nell'alcool. Gli acidi cambiano in giallo il suo colore, e quando si neutralizza l' acido con un' alcali, essa ritorna rossa. Un' eccesso di alcali le dà un colore azzurro o violetto. Nell' albero, la Bresilina è quasi incolora, a motivo dell' acido libero che contiene; ma tosto che si satura l'acido, il bel color rosso apparisce.

Questa saturazione si effettua generalmente immergendo il legno in una soluzione di carbonato di soda. Una piccolissima quantità di alcali colora di violetto l' infusione del legno del Brasile. È un

Digitized by Google

reattivo delicatissimo per riconoscere gli alcali. L'allume e l'acetato d'allumina danno colla Bresilina un precipitato abbondante di color rosso carminio.

**Santalina.** = Si estrae dal legno di Sandalo rosso (Pterocarpus Santalinus) per mezzo dell'alcool.

È una sostanza resinoide, di color rosso cupo, insipida, fusibile a 80° R; ha l'aspetto del sangue di drago.

È insolubile nell'acqua, solubilissima negli alcali; gli acidi minerali energici precipitano la soluzione; è pure solubilissima nell'acido acetico, nell'alcool e nell'etere; la soluzione alcoolica prende un bel color porpora col protocloruro di stagno; l'acetato di piombo la precipita in violetto. La soluzione eterea è gialla, ma evaporata all'aria acquista un bel color porporino. Secondo Pelletier, la Santalina contiene.

| | |
|---|---|
| Carbono — | 75,03 |
| Idrogeno — | 6,37 |
| Ossigeno — | 18,60 |

**Ancusina.** = (*Acido Ancusico di Pelletier*).

Si ottiene trattando coll'etere la orcanetta, cioè la radice dell'*Anchusa tinctoria*. È una massa rosso-bruna, compatta e fusibilissima, insipida e inodora, volatile in parte con un moderato riscaldamento, dando dei vapori violetti, simili a quelli dell'iodio, e di odore penetrante. È insolubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool e nei lissivi alcalini, nei quali prende un bel colore azzurro. Pelletier l'ha trovata composta di

| | |
|---|---|
| Carbono — | 71,17 |
| Idrogeno — | 6,83 |
| Ossigeno — | 3,00 |

**Curcumina.** = È il principio colorante giallo della curcuma. Per isolarlo si tratta questa radice secca con dell'alcool bollente, e dopo avere evaporato a secchezza la tintura, si tratta il residuo coll'etere, che scioglie la Curcumina.

È resinoide, più pesa dell'acqua, fusibile a 40°, di color bruno rossastro in massa, gialla in polvere, quasi insolubile nell'acqua. I lissivi alcalini la sciolgono facilmente e la fanno passare al rosso bruno. È su questa reazione che è fondato l'uso della carta tinta colla curcuma come reattivo degli alcali.

Gli acidi allungati non sciolgono la Curcumina, ma fanno impallidire la sua soluzione. Varj acidi minerali, allo stato concentrato, la sciolgono, colorandosi in cremisi, e l'acqua la precipita da queste soluzioni in fiocchi gialli.

**Reina o Rabarbarina.** = Le radici di diverse specie di *Rheum* costituiscono il così detto Rabarbaro delle farmacie. Esse contengono una sostanza colorante gialla, che può ottenersi allo stato puro trattando queste radici coll'alcool, evaporando a secchezza la tintura, e ripigliando il residuo coll'acqua. Ciò che resta indisciolto dev'essere lavato con acqua fredda, quindi disciolto nell'acqua bollente. Col raffreddamento del liquido la sostanza colorante si precipita; si raccoglie, se ne fa un'estratto nell'alcool assoluto, che si tratta quindi coll'etere, e vi si fa cristallizzare.

La Rabarbarina cristallizza in piccoli grani di colore arancione, allo stato secco è inodora, ma quando è bagnata spande l'odore del rabarbaro. È poco solubile nell'acqua a freddo, vi si scioglie assai meglio a caldo, e col raffreddamento si deposita sotto la forma di una massa estrattiva. È anche poco solubile nell'alcool. Le sue soluzioni sono di un'amarezza spiacevolissima e di una reazione leggiermente acida.

La Rabarbarina si fonde a un dolce calore, e si sublima in parte. Si scioglie negli alcali acquistando una tinta violetta.

**Quercitrino.** = Questo principio colorante è stato estratto da Chevreul dalla scorza del *Quercus nigra* di Linneo. Bolley, che l'ha analizzato recentemente, gli assegna la formola $C^{16}H^{16}O^{9}+aq$.

Per ottenerlo si chiarifica il decotto della scorza accennata con del chiaro di uovo, si precipita il tannino per mezzo della colla di pesce, e si evapora a consistenza di estratto; poi si tratta questo con alcool concentrato. Il Quercitrino si deposita dalla soluzione alcoolica in piccole masse di color giallo citrino aventi l'aspetto del cavol fiore, e nelle quali si distinguono colla lente dei cristalli.

Il Quercitrino si scioglie in 400 parti

d'acqua bollente, ed in 4, a 5 parti di alcool assoluto. Colla distillazione somministra un sublimato giallo, che Chevreul considera come del Querettrino inalterato. Arrossa il tornasole e neutralizza le basi; perciò Bolley lo considera come un'acido che egli distingue col nome di quercitronico.

**Policroite o giallo di Zafferano.** = L'estratto acquoso del zafferano (*Crocus sativus*) cede all'alcool una sostanza colorante gialla. È una massa di color giallo rossastro cupo, solubilissima nell'acqua e nell'alcool, quasi insolubile nell'etere e negli olj, dotata di un leggiero odore di miele e di un sapore amaro e particolare. La sua soluzione acquosa trattata coll'acido solforico diviene prima azzurra, quindi bruna; l'acido nitrico le comunica una tinta verde.

ORDINE II.

## Principj neutri azotati.

—

GENERE I.

# Principj neutri azotati cristallizzabili.

**Amigdalina.** = $C^{40}H^{27}AzO^{22}$. — È un principio cristallizzabile, che si riscontra nelle mandorle amare e nelle bacche del lauro ceraso. La sua scoperta è dovuta a Robiquet e Boutron Charlard.

Per ottenerlo, si pestano le mandorle amare e si spremono fortemente fra due piacche di ferro calde, onde spremerne l'olio grasso; si tratta il residuo con alcool bollente di 0,93 a 0,94, rinnovandolo di tempo in tempo; poi si distilla l'estratto a bagno maria fino a consistenza sciropposa.

Affine di disruggere lo zucchero che accompagna l'Amigdalina e che impedirebbe la sua cristallizzazione, si diluisce il residuo dell'evaporazione con una certa quantità di acqua, e si fa fermentare aggiungendovi un poco di lievito e abbandonandolo a se stesso in un luogo caldo. Quando la fermentazione è cessata, si filtra il liquido, si evapora a bagno maria a consistenza di sciroppo, e vi si aggiunge dell'alcool concentrato a 0,94.

Tutta l'Amigdalina si precipita allora sotto la forma di una polvere cristallina, che si spreme fra della carta sugante e si purifica con nuove cristallizzazioni nell'alcool.

L'Amigdalina cristallizza nell'alcool in pagliette setacee o in aghi corti, inodori, di un debole sapore di mandorle amare. Esposta ad un'alta temperatura spande un'odore balsamico, e lascia un carbone molto voluminoso. Alla temperatura ordinaria è appena solubile nell'alcool anidro, l'alcool bollente la scioglie con più facilità. I cristalli ottenuti col raffreddamento della soluzione contengono dell'alcool, che perdono quando si espongono all'aria.

L'Amigdalina è solubilissima nell'acqua. Una soluzione saturata a 40° produce col raffreddamento dei grandi prismi trasparenti, di aspetto setaceo, contenenti il 10,57 p. °/₀ d'acqua, i quali disseccati nel vuoto su dell'acido solforico perdono il 3,52 p. °/₀ d'acqua.

Il cloro secco non ha azione sull'Amigdalina; il cloro umido la converte in una polvere bianca, insolubile nell'acqua e nell'alcool, che non è stata esaminata.

Rimarchevoli sono le trasformazioni cui va soggetta l'amigdalina sotto l'influenza di diversi agenti. Queste trasformazioni sono state osservate la prima volta da Liebig e Woehler, i quali ne fecero il soggetto di uno studio sì interessante, che fa epoca negli annali de' progressi della scienza.

I fermenti hanno la proprietà di decomporre l'Amigdalina in idruro di benzoile, acido idrocianico, acido formico, zucchero ed acqua. Questa decomposizione sembra dovuta ad un semplice sconvolgimento molecolare dell'Amigdalina, senza che essa perda o acquisti alcun elemento; difatti, gli elementi de' suoi prodotti sommati insieme ricostituiscono la sua formola.

| | | |
|---|---|---|
| 2 equiv. d'acido Idrocianico. | = | $C^2$ AzH |
| 2 equiv. d'Idruro di Benzoile. | = | $2(C^{14}\ H^6O^2)$ |
| 2 equiv. d'acido Formico . . | = | $2(C^2\ H^2O^4)$ |
| $^1/_2$ equiv. di Zucchero . . . | = | $C^6\ H^5O^5$ |
| 5 equiv. di Acqua . . . . | = | $H^5O^5$ |

$C^{40}AzH^{27}O^{22}$ = 1 equiv. d'Amigdalina

È a questa decomposizione dell' Amigdalina che è dovuta la formazione dell' essenza di mandorle amare, quando si distillano queste ultime sull'acqua.

Le mandorle amare contengono naturalmente un fermento, che Robiquet ha scoperto e designato col nome di sinaptasi, il quale in presenza dell'acqua agisce sull'Amigdalina decomponendola nel modo che abbiamo indicato. È per questo motivo che l'essenza di mandorle amare bruta è sempre accompagnata dall' acido idrocianico.

I fenomeni della fermentazione amigdalica, e i suoi prodotti possono essere perfettamente studiati facendo un miscuglio di una soluzione di 10 parti di Amigdalina in 100 di acqua, con una soluzione di una parte di sinaptasi in dieci parti di acqua.

L' Amigdalina sottoposta alla distillazione con dell' acido nitrico allungato, o con un miscuglio di perossido di manganese e acido solforico, produce dell' ammoniaca, dell' idruro di benzoile, dell' acido benzoico, dell' acido formico e dell' acido carbonico.

Gli alcali caustici la trasformano in ammoniaca, che si sviluppa, ed in acido amigdalico che resta combinato all' alcali. Il permanganato di potassa nel decomporla dà origine a del cianato e a del benzoato di potassa.

**Acido amigdalico**= $HO,C^{40}H^{26}O^{24}$— È stato scoperto da Liebig e Woehler. Si ottiene sciogliendo l' amigdalina nell' acqua di barite, mantenendo il miscuglio in ebullizione finchè si sviluppa dell' ammoniaca, precipitando quindi la barite coll'acido solforico, ed evaporando il liquido a bagno maria dopo averlo filtrato.

L' acido Amigdalico si ottiene sotto la forma d' una massa incolora, trasparente ed amorfa; ha un sapore acido gratissimo, non si scioglie nè nell'alcool nè nell' etere, e si liquefà all' aria umida.

L'acido nitrico, o un miscuglio di perossido di manganese e d'acido solforico, lo trasformano in idruro di benzoile, acido formico ed acido carbonico; questi tre prodotti si sviluppano allo stato di gas.

Gli amigdalati sono stati poco studiati; in generale sono solubili. L' amigdalato basico di piombo è insolubile. L'amigdalato di barite secco contiene un' equivalente di barite, che rimpiazza l' acqua dell' acido idrato.

**Asparagina**= $C^8Az^2H^4O^6$=Asparagina disseccata a 100° $C^8Az^2H^4O^6$+aq. Asparagina cristallizzata

Questa sostanza cristallizzabile fu scoperta nel 1805 da Vauquelin e Robiquet nei germogli degli asparagi. Fu quindi riscontrata da Caventou e Bacon nelle radici di liquirizia e d'altea. Non ha guari il Dottor Menici di Pisa la riscontrò nel sugo delle vecce ( *Vecia saliva* ) germogliate nell' oscurità. Il Professor Piria ha dimostrato che si forma anche nelle vecce germogliate alla luce, e che esiste in queste piante fino alla fioritura, epoca in cui sparisce completamente.

L' Asparagina si ottiene dai germogli degli asparagi e delle vecce, spremendone il sugo, e facendolo evaporare a bagno maria, dopo averlo chiarificato e filtrato. Quando il liquido ha acquistato la consistenza di siroppo deposita lentamente l'Asparagina cristallizzata.

I suoi cristalli derivano dal prisma diritto romboidale, ovvero sono ottaedri rettangolari; sono trasparenti, duri, friabili e sgretolano sotto i denti. Il loro sapore è fresco ed un poco nauseabondo, si sciolgono in 58 p. d'acqua a 13°C, ma sono più solubili nell'acqua bollente. Sono insolubili nell' alcool assoluto.

La soluzione acquosa d'Asparagina abbandonata a se stessa con delle sostanze capaci di provocare le fermentazioni, si

trasforma in succinato d'ammoniaca.

Secondo le osservazioni del Professor Piria, l'Asparagina gode ad un certo grado delle proprietà elettronegative. Così p, es. quando si fa bollire in una soluzione di acetato di rame, l'acido acetico ne è scacciato, e nel tempo stesso si forma un precipitato azzurro oltremare, dotato della seguente composizione. $CuO, C^8H^7Az^2O^5$.

Ora, poichè la composizione dell'Asparagina disseccata a 100° è uguale a $=C^8H^8Az^2O^6$, è chiaro che l'equivalente d'ossido di rame del composto in questione ha rimpiazzato un'equivalente di acqua dell'Asparagina. Perciò questa sostanza può essere espressa dalla formola

$$HO,C^8H^7Az^2O^5.$$

L'Asparagina fatta bollire in un lissivio alcalino si decompone in ammoniaca e in nuovo acido, detto aspartico o asparamico.

L'*Acido aspartico* cristallizzato ha la seguente composizione

$$C^8H^7AzO^6$$

Se a questi elementi si aggiungono quelli di un'equivalente di gas ammoniaco, si ottiene la formola

$$C^8H^{10}Az^2O^6,$$

onde è evidente, che nell'accennata decomposizione l'Asparagina si appropria prima gli elementi di due equivalenti di acqua. Infatti

$C^8H^8Az^2O^6$=Asparagina
$H^2 \quad O^2$=2 eq. d'Acqua

$C^8H^{10}Az^2O^8$

L'Asparagina può essere considerata come l'idramide dell'acido aspartico secco. Infatti

$C^8H^5AzO,^6 \; AzH^3 = \; C^8H^8Az^2O^6$
Acido Aspartico seccu. Asparagina.

**Acido aspartico** = Si ottiene facendo bollire l'asparagina in una soluzione di potassa, finchè si sviluppa ammoniaca. Si produce dell'aspartato di potassa, che si decompone saturando il liquido con acido cloridrico. Si evapora a secchezza, e si lava il residuo con acqua fredda. L'acido Aspartico resta allora libero.

Esso cristallizza in laminette bianche, micacee e risplendenti. È poco solubile nell'acqua fredda; lo è assai nell'acqua bollente. L'acido Aspartico cristallizzato ha per formola $C^8H^7AzO^6$.

Quello contenuto nel sale d'argento è rappresentato da $C^8H^5AzO^6$.

Nell'aspartato d'argento esistono due equivalenti di base, onde se ne deduce che l'acido aspartico è bibasico, e la sua composizione allo stato idrato dev'essere espressa dalla formola

$$2HO, C^8H^5AzO^6$$

Il Professor Piria ha osservato, che l'Asparagina e l'acido Aspartico trattati con acido nitroso si trasformano in acqua, gas azoto, ed acido malico. Questo fatto lo ha indotto a considerare i due acidi come due amidi dell'acido malico corrispondenti l'uno all'ossamide, l'altro all'acido ossamico.

L'acido Aspartico cristallizzato può essere considerato come l'amide dell'acido malico corrispondente all'acido ossamico. Infatti

1 equiv. di Gas Ammoniaco= $H^3 \; Az$
2 equiv. d'Acido Malico. $=C^8H^4O^8$

$C^8H^7O^6Az$=1 eq. d'Acido Aspartico cristallizzato.

L'Asparagina cristallizzata può essere considerata come l'amide dell'acido malico corrispondente all'ossamide. Infatti

2 equiv. di Acido Malico $=C^8H^4O^8$
2 equiv. di Gas Ammoniaco= $H^6Az^2$

$C^8H^{10}Az^2O^8$=Asparagina cristallizzata
( $C^8H^8Az^2O^6$,2aq )

GENERE II

## Sostanze coloranti azotate.

**Indaco.** = Si trova nel commercio sotto il nome d' Indaco una sostanza azzurra, dotata di preziose qualità per l'arte del tintore, giacchè essa è al tempo stesso uno dei più stabili e dei più bei colori che la natura organica ci offra.

L' Indaco si estrae da diverse piante del genere *Indigofera* e del genere *Nerium*. Esiste anche nel *Polygonum tinctorium* e nell'*Isatis tinctoria*. Esiste in queste piante allo stato incoloro, e può esserne estratto per mezzo dell'alcool, dell' etere o dell' acqua. È molto probabile che si trovi nel loro succo in combinazione con un alcali, e che debba a ciò la sua solubilità nell' acqua. Il contatto dell' aria lo fa divenire azzurro ed insolubile.

L' *Indaco blù* si prepara per gli usi del commercio in diverse maniere. Nell' America Settentrionale si tengono infuse nell'acqua tepida le foglie disseccate delle indigofere; e se si tratta delle foglie di Nerium, si mantengono per circa due ore nell' acqua bollente, finchè il liquido non è divenuto verde. Si abbandona l' infusione all' aria, e allora l' Indaco bianco che tiene disciolto si deposita bentosto allo stato d' Indaco blù.

Alle Indie Orientali ed alle Antille, si tagliano le piante indigofere all'epoca della fioritura, e si pongono, mentre sono sempre verdi o mezze disseccate, in tini di legno, ove si ricuoprono d' acqua. Dopo alcune ore vi si stabilisce una fermentazione, per la quale si sviluppa dell' acido carbonico e del gas idrogeno. Il liquido si colorisce di giallo, e quando comincia a ricuoprirsi di pellicole azzurre ed iridate si decanta in un altro tino, e si agita fintanto che si colorisce di blù, e che l' Indaco si deposita.

Si raccoglie il precipitato, si lava ripetutamente, si comprime sotto una pressa, quindi si divide la massa in pani, che si disseccano.

L' Indaco del commercio ha un colore blù cupo; la sua frattura è terrosa ed opaca, ma sfregato sopra un corpo duro acquista un color rosso di rame, che è tanto più pronunziato quanto più puro è l' Indaco. L' Indaco del commercio è ben lungi dall'esser puro; raramente contiene la metà del suo peso di sostanza colorante. Chevreul, a cui si deve l'analisi completa dell' *Indaco Guatimala*, v'ha trovato le sostanze seguenti.

| | | |
|---|---|---|
| Sostanze solubili nell' acqua | Ammoniaca<br>Sostanza verde<br>Un po' d' Indaco bianco<br>Principio estrattivo<br>Gomma | . . . 12 |
| Sostanze solubili nell' alcool | Sostanza verde<br>Resina rossa<br>Un po' Indaco blù | . . . 30 |
| Sostanze solubili nell' acido Cloridrico | Resina rossa<br>Carbonato di Calce<br>Ossido rosso di Ferro<br>Allumina | . . . 10 |
| Resido insolubile formato di | Silice<br>Indaco blù | . . . 3<br>. . . 45 |
| | | 100 |

**Indaco blu' o indigotina.** = $C^{16}H^{5}AzO^{2}$. — L' Indaco blù può essere ottenuto puro con due processi.

1°. Per via umida
2°. Per sublimazione

Nel primo caso, si mette a profitto la proprietà che l' Indaco possiede di trasformarsi, sotto l'influenza de' corpi disossidanti, in una sostanza incolora, solubile negli alcali. A quest'uopo si pone in un recipiente un miscuglio d'Indaco del commercio, di solfato di protossido di ferro, e di calce, e si aggiunge a queste sostanze una quantità d' acqua capace di riempire il vaso. Si comincia dall'agitare le sostanze, onde rendere intimo il loro miscuglio, poi si lascia riposare. L'Indaco blù passa allo stato d'Indaco bianco, sotto l' influenza del protossido di ferro che tende a convertirsi in sesquiossido. Allora forma colla calce un composto solubile, che resta disciolto nel liquido. Questo essendo decantato, vi si mescola un leggiero eccesso d' acido cloridrico, che satura la calce e precipita tutto l' Indaco allo stato incoloro. Esposto all'aria,quest'Indaco passa bentosto allo stato blù. Ma durante la modificazione dell' Indaco in presenza del solfato di calce e del protossido di ferro, si forma una certa quantità di solfuro di calcio, per l' azione della sostanza organica sul solfato di calce. Ne segue, che quando si precipita l' Indaco bianco dal liquido per mezzo di un acido, si precipitano nello stesso tempo alcune tracce di zolfo.

L' Indaco blù rigenerato, ben lavato e secco, dev'essere trattato coll'alcool, onde privarlo di una sostanza colorante rossa, detta rosso d'Indaco. Facendolo bollire due o tre volte nel solfuro di carbono, gli si toglie lo zolfo libero; poi, per mezzo di alcune lavature coll' alcool, e di una prolungata disseccazione all' aria libera a 120°, si ottiene l' Indaco blù perfettamente puro.

Per ottenere l'Indaco col secondo processo, si espone in una scodella un sottile strato d' Indaco triturato, all'azione di un dolce calore: bentosto si forma alla superficie dello strato una pellicola di sottilissimi cristalli, che si separano attentamente da ogni traccia di sostanza carbonosa. Questi cristalli, di color porporino cupo a riflesso metallico, costituiscono l' Indaco blù puro.

Preparato coll' uno o l' altro metodo l' Indaco è un corpo intieramente volatile. Gettato in polvere sopra una lamina d'argento riscaldata con una lampada ad alcool, si sublima completamente spandendo degli abbondanti vapori porporini. Gettato su di un carbone acceso, si volatilizza in parte, e lascia un residuo di carbone molto voluminoso. L'aria e l'ossigeno non hanno la minima azione su di esso.

È perfettamente insolubile nell' acqua, l' alcool, l' etere, gli olj grassi e volatili. È pure insolubile negli acidi allungati e nelle soluzioni alcaline.

Sottoposto alla distillazione secca, l'Indaco somministra, oltre un sublimato di sostanza inalterata, del carbonato e dell' idrocianato d' ammoniaca, un' olio empireumatico e fetido, una resina, una sostanza estrattiva bruna, una sostanza nera insolubile nell'alcool e dell'anilina, e lascia un carbone poroso e lucido.

L' Indaco deflagra col nitro, come col clorato di potassa, producendo una bellissima fiamma mista di rosso e di violetto.

L' acido solforico concentrato scioglie l' Indaco, colorandosi di blù cupo. Coll' acido solforico anidro l' Indaco forma un composto di color rosso porporino, il quale si scioglie nell' acqua colorando la soluzione di blù.

L'acido nitrico, l'acido clorico, l'acido cromico, il cloro ed il cromo colorano l'Indaco di giallo, somministrando una serie di prodotti solubili nell'acqua e nell'alcool. Un lissivio concentrato di potassa attacca parimente l' Indaco. Quando si versa dell'Indaco in piccola quantità nella potassa fusa, vi si discioglie perdendo il suo colore: si sviluppa abbondantemente dell' idrogeno e dell' ammoniaca gassosa, e il residuo fisso è un miscuglio di valerianato e di carbonato di potassa. La reazione ha luogo a spese degli elementi dell' acqua. Un' equivalente d'Indaco con 14 equivalenti d'acqua somministrano un equiv. d' acido valerianico, 6 equivalenti d'acido carbonico, un equivalente d' ammoniaca e 6 d' idrogeno. Scaldando leggermente il residuo salino con acido solforico, si ottiene una grandissima quantità d' acido valerianico.

Quando si pone l' Indaco in contatto di sostanze disossidanti, come di materie in putrefazione, di protossido di ferro, di manganese, o di stagno, di un' alcali solubile ec. ec., esso perde il suo colore az-

zurro, e si scioglie completamente nel liquido in cui si opera l' azione. L' acido cloridrico precipita dalla soluzione l'Indaco bianco.

**Indaco bianco o Indigogene.** = $C^{16}H^{6}AzO^{2}$.—L'Indaco bianco non differisce dall' Indaco blù, che per contenere un equivalente d' idrogeno di più. Dumas lo considera come l' idruro di un nuovo radicale costituito dall' Indaco blù. Infatti

| | |
|---|---|
| $H,C^{16}H^{5}AzO^{2}=$ | $C^{16}H^{6}AzO^{2}$. |
| Indaco blù | Indaco bianco |

Secondo questa teoria, nell'ossidazione dell'Indaco bianco si formerebbe un equivalente d'acqua, che sarebbe posto in libertà. La formazione dell'Indaco blù può essere allora espressa colla equazione seguente

| | |
|---|---|
| $C^{16}H^{6}AzO^{2}+O=$ | $C^{16}H^{5}AzO^{2}+HO$ |
| Indaco bianco | Indaco blù. |

Lieibig invece considera l'Indaco bianco come dell' Indaco blù disossigenato. Ecco come egli rappresenta le due specie d' Indaco.

| | |
|---|---|
| Indaco bianco | $= C^{16}H^{5}AzO+HO$ |
| Indaco blù | $= C^{16}H^{5}AzO^{2}$. |

L' Indaco bianco si prepara collo stesso processo dell' Indaco blù, eccetto che bisogna aver cura di preservare il liquido alcalino dal contatto dell' aria nel mentre che si precipita coll' acido idroclorico. Si lava rapidamente il precipitato raccolto in un filtro con dell'acqua bollita e fredda, e sul principio con un po' d' acido solforoso allungato, quindi si pone la sostanza sempre umida, col suo filtro, sopra un matione, che si trasporta nel vuoto su dell' acido solforico. Si ottiene in tal modo una massa compatta, azzurra esternamente e bianco-grigiastra internamente. La parte interna costituisce l'Indaco bianco; se ne separano le parti azzurre, raschiandole.

L'Indaco bianco recentemente precipitato forma dei grossi fiocchi di un bianco sudicio, che presentano dello splendore ed una tessitura cristallina quando la luce solare li percuote. È inodoro e insipido, senza azione sui colori vegetabili, insolubile nell'acqua e negli acidi allungati, solubilissimo nei liquidi alcalini senza neutralizzarli; si scioglie nell'alcool e nell'etere colorandoli di giallo.

Recentemente precipitato ed esposto all'aria si colora molto rapidamente e in tutta la massa. Quest'alterazione è meno pronta allo stato secco, ma però è completa dopo alcuni giorni. Tutte le soluzioni d'Indaco bianco esposte all'aria depositano dell'Indaco blù sotto forma polverulenta.

Le soluzioni dell' Indaco anco nei liquidi alcalini sono gialle e precipitabili per mezzo delle soluzioni metalliche. I precipitati quando sono incolori divengono azzurri all'aria. Tali sono quelli prodotti dai sali di protossido di ferro, di protossido di stagno e d' ossido di piombo. I sali di biossido di rame e di ferro sono ricondotti al minimum, precipitando dell' Indaco blù.

## *Derivati dell'Indaco*

**Acido solfoindigotico.** $=HO,C^{16}H^{4}AzS^{2}O^{7}=HO,C^{16}H^{4}AzO,S^{2}O^{6}$.

L'acido solforico concentrato ha la proprietà di sciogliere alla lunga l'Indaco blù producendo un liquido dotato di un bellissimo colore azzurro cupo. Questo liquido contiene un acido particolare, distinto col nome di Solfoindigotico e capace di formare dei sali azzurri.

Ecco il modo di ottenere i Solfoindigotati di potassa e di barite.

Si fa un miscuglio di una parte d' Indaco e 15 parti d'acido solforico concentrato, che si abbandona a se stesso in una boccia smerigliata, per circa tre giorni ed alla temperatura di 50° a 60°. Se si oltrepassa questo grado di calore si corre rischio di sviluppare del gas acido solforoso.

La soluzione essendo completa, si allunga di acqua e si filtra, poscia si versa nel liquido limpido una soluzione concentrata d'acetato di potassa puro; si forma tosto un precipitato di solfato di potassa e di Solfoindigotato della stessa base. Si versa il miscuglio su della carta emporetica distesa su di una tela, e si lascia sgocciolare per ventiquattr'ore. Il liquido che scola dev'essere chiaro e quasi incoloro. Allora si raccoglie il deposito e si sbarazza dal sol-

fato di potassa che contiene, stemperandolo ripetutamente in una soluzione d'acetato di potassa e filtrando ogni volta il miscuglio. Infine, per liberarlo dall'acetato di potassa, si lava con dell'alcool del commercio. Allora non ha bisogno che di essere disseccato nel vuoto. Questo sale presenta la composizione seguente

$$KO,C^{16}H^{4}AzS^{2}O^{7}.$$

Il Solfoindigotato di barite si ottiene per doppia decomposizione.

**Acido solfopurpurico.** = $C^{32}H^{10}Az^{2}S^{2}O^{10}=C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4},S^{2}O^{6}$.

Quest'acido si produce quando invece di fare uso d'acido solforico di 1,842, s'impiega dell'acido fumante, e specialmente quando si aggiunge dell'acqua al liquido immediatamente dopo la soluzione.

È insolubile nel liquido acido, e può essere facilmente separato dalla parte solubile per mezzo del filtro.

Lavato con acqua pura, questo acido vi si discioglie comunicandole lo stesso colore dell'acido solfoindigotico; ma colla saturazione per mezzo degli alcali, la sua soluzione dà dei composti fioccosi e porporini resultanti dall'unione dell'acido Solfopurpurico con queste basi. La disseccazione di quest'acido esige molta cura; se non si spinge fino a 180° essa è incompleta, ma verso 200° l'acido comincia ad alterarsi.

## *Prodotti dell' ossidazione dell' Indaco.*

**Isatina.** (1) $=C^{16}H^{5}AzO^{4}$.— Questo corpo è stato scoperto da Laurent. Si ottiene trattando l'Indaco biù con un miscuglio d'acido solforico e di bicromato di potassa, ovvero con acido nitrico. Nel primo caso si scalda dolcemente dell'Indaco polverizzato e stemprato nell'acqua con un miscuglio di parti eguali di acido solforico e bicromato di potassa, questo ultimo essendo sciolto in 20 a 30 parti di acqua. L'Indaco allora si scioglie, in principio senza sviluppo di gas, e verso la fine con sviluppo d'acido carbonico, dando un liquido giallo bruno, da cui l'Isatina si deposita coll'evaporazione, allo stato cristallino. Si purifica facendola ripetutamente cristallizzare nell'acqua, ed infine una volta nell'alcool.

Se si fa uso d'acido nitrico, conviene impiegare il metodo seguente.

Si riduce l'Indaco in polvere fine, che si pone in una capsula, in cui si versa, a poco a poco, dell'acido nitrico, in modo da formare una poltiglia, che si scalda moderatamente, avendo cura di agitare continuamente. Si produce tosto una viva effervescenza; si continua ad aggiungere l'acido finchè il colore azzurro non è sparito. Allora vi si aggiunge dell'acqua e si porta il miscuglio all'ebullizione. L'Isatina è assai solubile nell'acqua calda, ma pochissimo nella fredda, onde bisogna filtrare molto rapidamente il liquido bollente. A capo di circa dodici ore l'Isatina si deposita sotto forma di cristalli mammellonati rossastri. Si raccoglie e si fa ripetutamente cristallizzare nell'alcool.

L'Isatina forma dei prismi a base romba, di color giallo-rossastro e dotati di molto splendore; è inodora, inalterabile all'aria, fusibile, volatile in gran parte quando è scaldata all'aria libera, ma decomponibile quando si scalda in una storta, ove lascia un grande residuo carbonoso. È poco solubile nell'acqua fredda, ma si scioglie assai bene nell'acqua bollente e nell'alcool. Le sue soluzioni tingono la pelle, e le comunicano un odore spiacevole.

Il cloro la trasforma in cloroisatina ed in bicloroisatina. Gli alcali caustici la convertono in *acido Isatico*.

L'Isatina non differisce dall'Indaco biù che per contenere due equivalenti di ossigeno di più.

**Acido Isatico.** $=HO,C^{16}H^{6}AzO^{5}$.— L'Isatina si scioglie nella potassa caustica con un color porporino cupo, che diviene giallo chiaro col riscaldamento. Il liquido dà colla evaporazione un sale di potassa cristallino, solubile nell'alcool, il quale trattato con una soluzione d'acetato di piombo dà un precipitato bianco, che stemprato nell'acqua e decomposto coll'idrogeno solforato fornisce un liquido acido ed incoloro, che l'evaporazione spontanea trasforma in una polvere bian-

(1) Il suo nome proviene da quello dell'*Isatis tinctoria*, pianta indigofera.

ca appena cristallina. Essa costituisce l'acido isatico idrato.

Quest'acido è completamente insolubile nell'acqua fredda, ma col riscaldamento in questo liquido si decompone in acqua ed in isatina, nel mentre che il miscuglio prende una tinta rossastra.

Gl'Isatati solubili si decompongono in un modo assai simile quando si trattano le loro soluzioni cogli acidi minerali, e che si riscalda il miscuglio. Il liquido ingiallisce e deposita dei cristalli d'isatina.

Dietro le analisi dell'Isatato di argento, l'acido Isatico in combinazione colle basi contiene gli elementi dell'isatina, più un equiv. di acqua. Infatti

$AgO,C^{16}H^6AzO^5$.= Isatato d'argento
$C^{16}H^6AzO^5 = C^{16}H^5AzO^4+HO$
Acido Isatico anidro — Isatina

La formazione dell'acido Isatico è analoga a quella dell'acido benzilico per mezzo della potassa e del benzile, ma l'equivalente di acqua che ha assimilato v'è ritenuto con poca forza, di modo che il riscaldamento basta per separarlo.

**Isatide** = $C^{16}H^6AzO^6$ = Quando si scioglie l'isatina a caldo nell'idrosolfato di ammoniaca, si separa col raffreddamento del miscuglio una polvere giallastra non cristallina, che è priva di zolfo. Erdmann ha dato a questa sostanza il nome d'Isatide.

Essa ha origine dall'isatina per la sottrazione di due equivalenti d'ossigeno e l'addizione di un'equivalente di acqua.

**Acido anilico o indigotico**= =$HO,C^{14}H^4AzO^9$ = Quando s'introduce dell'indaco in polvere fine in un miscuglio bollente di una parte d'acido nitrico fumante e 10 a 15 parti d'acqua, finchè si sviluppano dei gas, si ottengono molti prodotti, fra i quali tre principali, cioè l'acido Anilico, che si scioglie nel liquido bollente, un'altra sostanza acida rossobruna ed oleosa, che resta pure disciolta, ed una sostanza bruna e resinoide, di cui la quantità è tanto più piccola quanto più l'indaco è puro.

Col raffreddamento, la soluzione deposita l'acido anilico. Si purifica facendolo cristallizzare nell'acqua, quindi combinandolo all'ossido di piombo per doppia decomposizione, purificando il sale di piombo con carbone animale e decomponendolo con acido solforico.

L'acido Anilico cristallizzando nell'acqua produce un ammasso di aghi bianchi o giallastri. Questi cristalli si fondono facilmente, e producono col raffreddamento una massa cristallina composta di tavole esagone. Si sublimano a dolce calore in aghi bianchi, senza lasciare alcun residuo. Il loro sapore è acre, alquanto acido; arrossano il tornasole. Scaldati bruscamente sviluppano acido carbonico e gas azoto, lasciando un residuo carbonoso.

L'acido nitrico li decompone in acido ossalico ed acido nitropicrico.

Il cloro, e gli acidi solforico e cloridrico diluiti non li alterano.

L'acido Anilico è pochissimo solubile nell'acqua fredda, ma si scioglie facilmente nell'acqua bollente e nell'alcool.

I suoi sali formano delle belle cristallizzazioni, e detuonano col riscaldamento. La formola dell'anilato d'argento è

$AgO, C^{14}H^4AzO^9$ ( Dumas )

**Acido picrico o nitropicrico** =$HO,C^{12}H^2Az^3O^{15}$=Sinonimi. *Carbo-azotico*, *Nitrofenisico*, *Amaro di Welter*.

Quest'acido si forma per l'azione dell'acido nitrico sull'acido anilico, sull'indaco, sulla salicina, la cumarina, la seta e diverse altre sostanze.

Si ottiene ordinariamente dall'indaco, introducendo questa sostanza polverizzata, a piccole porzioni in dieci o dodici parti d'acido nitrico di 1,45, e bollente; non bisogna impiegare delle proporzioni più forti, perchè il miscuglio può infiammarsi e fare esplosione. L'indaco si scioglie, e la soluzione diviene rosso bruna; vi si aggiunge una nuova porzione d'acido nitrico, e si fa bollire finchè non si sviluppano più vapori rutilanti. Col raffreddamento del miscuglio, l'acido Nitropicrico cristallizza allo stato impuro. Si purifica sciogliendolo nella potassa, e precipitando la soluzione con acido nitrico.

L'acido Nitropicrico cristallizzato nell'acqua si presenta sotto la forma di laminette di color giallo chiaro, dotate di poco splendore; cristallizzato nell'acido nitrico allungato è sotto forma di cristalli ottaedrici, duri e risplendenti.

Digitized by Google

È poco solubile nell' acqua fredda, assai più solubile nell' acqua bollente; si scioglie anche nell' alcool e nell' etere, e le sue soluzioni hanno un sapore acido ed amarissimo.

L'acido Nitropicrico si fonde a un dolce calore, e si sublima senza residuo; si decompone invece con esplosione ad un calor brusco.

I Nitro picrati sono ordinariamente gialli e cristallizzano perfettamente. Sono in generale poco solubili nell'acqua fredda.

Fra quelli a base alcalina, il nitropicrato di potassa e il nitropicrato d'ammoniaca sono meno solubili dell' acido picrico stesso; perciò quest'acido è qualche volta impiegato a riconoscere queste due basi. Il nitropicrato di soda è solubilissimo.

I nitropicrati detuonano fortemente colla percussione e col calore.

**Acido Crisanilico.** = $HO,C^{26}H^{10}Az^2O^5$. — Quando si aggiunge dell' indaco in polvere fine ad una soluzione di potassa caustica della densità di 1,33, e che si fa bollire in un vaso di argento, si forma un sale giallo rancio, e non si sviluppa alcun gas.

L'acido di questo sale può essere separato sotto forma d'un precipitato rosso bruno coll' aggiunta dell' acido solforico. (*Fritsche*)

**Acido Antranilico.** = $HO,C^{14}H^6AzO^4$. — Per preparare quest'acido si mantiene in ebullizione della potassa caustica, della stessa densità che nel caso precedente, con dell' indaco blù; e si aggiunge dell'acqua al miscuglio a misura che si addensa. Prima che tutto l'indaco sia sparito, si aggiunge al liquido bollente del perossido di manganese in polvere fine, finchè una porzione di esso allungata con acqua ed abbandonata all' aria non deposita più dell' indaco blù. Allora il liquido saturato con un acido non dà che un piccolo precipitato bruno grigiastro, e contiene dell'antranilato di potassa ed un grande eccesso di potassa caustica. Vi si aggiunge dell' acqua bollente, e si satura con un eccesso di acido solforico allungato, e, dopo aver separato il precipitato per mezzo di un filtro, si aggiunge della potassa alla parte filtrata ed acida, in modo da saturarla. Si evapora quindi a secchezza. Il residuo contiene del solfato e dell'antranilato di potassa, come anche una sostanza colorante bruna. L' alcool caldo ne estrae l'antranilato e questa sostanza bruna, senza sciogliere il solfato. Si scaccia quindi l'alcool dal liquido spiritoso, si scioglie il residuo nell'acqua, e si satura con un'eccesso d'acido acetico; allora si depositano dei cristalli arancioni d'acido Antranilico impuro. Per ottenerlo allo stato puro, si trasforma in sale di calce, si scioglie l' antranilato di calce nell' acqua calda, e si aggiunge dell' acido acetico alla soluzione, mentre è sempre calda.

L' Acido Antranilico cristallizza allora per raffreddamento in laminette giallastre, trasparenti, dotate di molto splendore, e lunghe spesso un mezzo pollice. Sono amarissime, si fondono a un dolce calore, e si sublimano in laminette bianche e regolari, simili all'acido benzoico.

L'Acido Antranilico misto a del vetro in polvere grossolana, e sottoposto ad una brusca distillazione si decompone in acido carbonico ed in una sostanza oleosa dotata di tutti i caratteri degli alcaloidi, e distinta col nome di anilina.

**Anilina.** = $C^{12}H^7Az$. — Questa sostanza è stata scoperta da Fritsche, che l'ha ottenuta nella distillazione dell'acido antranilico e degli antranilati.

Il prodotto bruto consiste in un liquido oleoso, che si purifica con una o due rettificazioni su dell'idrato di potassa in una corrente d'acido carbonico.

Secondo Hoffmann, che ha recentemente riscontrato questa sostanza nell' olio proveniente dalla distillazione del catrame di carbone fossile, sarebbe preferibile di trasformare l' anilina così ottenuta in ossalato, che dovrebb'esser fatto cristallizzare a più riprese nell'alcool assoluto, e di cui si decomporrebbe la soluzione colla potassa. In questo modo si libera l'Anilina da una debole quantità di una sostanza volatile che l' accompagna costantemente, e che le comunica un' odore spiacevolissimo.

Così ottenuta, l'Anilina consiste in un' olio incoloro che refrange considerevolmente la luce, dotato di un odor vinoso e grato, e d'un sapore aromatico ed abbruciante. Bolle a 182°, è capace d' infiammarsi, e brucia con fiamma lucida e

fuliginosa. Esposta all' aria si colora rapidamente di giallo bruno, e si trasforma in una sostanza resinosa.

L'Anilina è più pesante dell'acqua. La sua densità è di 1,020, a 16°.

Si scioglie in tutte le proporzioni nell'alcool, nello spirito pirolegnoso, nell' etere e negli olj grassi e volatili. Si combina agli acidi formando dei veri composti salini; perciò deve essere considerata come una vera base organica.

Questa base pura o in soluzione nell'acqua non ha azione sulla carta di curcuma nè su quella di tornasole arrossato, ma cambia in verde la tintura di dalia.

L' acido nitrico concentrato e bollente attacca vivamente l'Anilina, e la converte in acido picrico. Il cloro l'attacca energicamente, sviluppando acido idroclorico, e trasformandola in una sostanza resinoide bruna. Il bromo vi agisce diversamente, e forma con essa un composto derivato dall'anilina per sostituzione.

La formazione di questa sostanza per mezzo dell'acido antranilico è dovuta alla perdita che fa quest' acido di due equivalenti di acido carbonico. Infatti

$$C^{14}H^7AzO^4 - C^2O^4 = C^{12}H^7Az.$$

Acido Antranilico idrato — Anilina

Recentemente, Zinin ha ottenuto questa sostanza per mezzo di una reazione molto curiosa; cioè a dire trattando una soluzione alcoolica di nitrobenzide coll' idrogeno solforato. Si deposita tosto dello zolfo sotto forma di cristalli, e poco dopo, se si evapora il liquido, si ottiene un residuo di un'olio giallastro pesante, che purificato presenta la composizione e le proprietà dell'Anilina.

## *Composti salini dell'Anilina*

**Cloridrato d'anilina.** = È una sostanza cristallina che si ottiene pel miscuglio diretto dell' anilina anidra e dell' acido cloridrico concentrato. È solubile nell'acqua e nell'alcool.

**Solfato d'anilina.** = Questo sale cristallizza male. Si può disseccare a bagno maria senza decomporlo. Ad un calore più forte si distrugge, sviluppando prima dei vapori di anilina, quindi dell' acido solforoso, e lasciando un carbone voluminoso.

**Ossalato d'anilina.** = Questo sale è solubile nell'acqua, e cristallizza in lunghi aghi. La sua composizione è rappresentata dalla formola

$$C^{12}H^7Az,C^2O^3,aq.$$

## *Azione del cloro sull' Indaco.*

**Clorisatina.** = $C^{16}H^4AzChO^5$. — Allo stato secco il cloro non ha azione sull'indaco, nè alla temperatura ordinaria nè a quella di 100°. Se invece si stempra l' indaco più nell' acqua e vi si fa passare una corrente di gas cloro, si forma dell'acido cloridrico, e l'indaco è convertito in un prodotto giallo formato da un miscuglio di varie sostanze, che sono state analizzate da Erdmann e Laurent. Le più rimarchevoli consistono in due composti cloruràti che hanno ricevuto i nomi di *Clorisatina* e *Biclorisatina*.

Quando si pone il prodotto giallo descritto in macerazione nell'acqua bollente, esso sciogliesi in parte, e lascia una resina: il liquido lascia depositare col raffreddamento una polvere giallo-rossastra e cristallina, che è il miscuglio de' due nominati composti.

Quando si scioglie questa polvere cristallina nell'alcool bollente, la Clorisatina cristallizza la prima; i suoi cristalli sono dei prismi a quattro facce giallo-arancioni, amari, solubili nell'alcool e perfettamente insolubili nell'acqua fredda. Essa decomponesi in parte colla sublimazione.

La **Clorisatina** si scioglie in una soluzione di potassa caustica colorandola di rosso. Riscaldando il liquido, il colore passa al giallo, e si ottiene col raffreddamento un sale di potassa della seguente composizione

$$KO,C^{16}H^5AzChO^4$$

L'acido che contiene è *l'Acido Clorisatinico*, che si forma per la fissazione degli elementi di un equivalente di acqua sulla clorisatina. Gli acidi forti precipita-

no la clorisatina dal sale di potassa. Il sale di piombo è un precipitato giallo, che diviene scarlatto quando si abbandona a se stesso. Il sale di rame appena precipitato è di color giallo bruno, ma diviene rosso di sangue e granuloso.

**Biclorisatina.** = $C^{16}H^{5}AzCh^{2}O^{5}$. — Questa sostanza contiene una quantità di cloro doppia di quella della clorisatina. Somiglia molto a questa sostanza pei suoi rapporti cogli alcali.

Il bromo agisce sull'indaco nello stesso modo del cloro, e dà origine a due prodotti bromurati corrispondenti ai precedenti. Essi sono

*la Bromisatina* $=C^{16}H^{4}AzBr\,O^{5}$, e la *Bibromisatina* $=C^{16}H^{5}AzBr^{2}O^{5}$.

**Clorisatide.** = $C^{16}H^{5}AzChO^{5}$. — È una sostanza bianca che si forma quando si fa passare dell'idrogeno solforato attraverso una soluzione di clorisatina nell'alcool. Il liquido diviene incoloro, e lo zolfo si precipita. La Biclorisatina in simili circostanze somministra del

**Biclorisatide** $= C^{16}H^{4}AzCh^{2}O^{5}$.

Quando si tratta colla potassa il clorisatide ed il biclorisatide, si ottengono gli acidi *Clorisatidico* e *Biclorisatidico*.

**Cloranile**$=C^{6}Ch^{2}O^{2}$—Se si scioglie la clorisatina o la biclorisatina nell'alcool, e si fa traversare la soluzione da una corrente di cloro fino a completa saturazione, si formano tre corpi particolari, cioè il *Cloranile*, *l'acido Clorofenusico* ed una sostanza resinoide.

Il Cloranile si estrae per mezzo dello alcool freddo dal prodotto resinoso che contiene le tre sostanze menzionate. È una sostanza volatile, che cristallizza in lamine gialle; è insolubile nell'acqua, non molto solubile nell'alcool freddo, ma assai più nell'alcool bollente, da cui cristallizza per raffreddamento con un'aspetto molto simile a quello dell'ioduro di piombo.

Gli acidi, anche bollenti, non hanno azione su di essa. Quando si scioglie nella potassa caustica, si forma del cloruro di potassio e del cloranilato di potassa. L'*Acido Cloranilico* si presenta sotto la forma di una polvere rossa composta di piccole lamine. La sua composizione è $C^{6}ChO^{5}$.

L'ammoniaca reagendo sul Cloranile dà origine a due prodotti, che ci contenteremo di nominare; il *Cloranilame* ed il *Cloranilammone*, che possono considerarsi come degli amidi, e che rigenerano l'acido cloranilico sotto l'influenza degli alcali.

**Acido clorofenusico**= $=HO,C^{12}Ch^{5}O$ = Quest'acido si ottiene sottoponendo alla distillazione il prodotto resinoso dell'azione del cloro sulla clorisatina, da cui sia stato precedentemente estratto il cloranile. Esso sublimasi nel collo della storta in aghi bianchi.

**Carminio** = Questo principio costituisce la sostanza colorante della cocciniglia ( *Coccus cacti* ). È stato isolato la prima volta nel 1818 da Pelletier e Caventou.

Per ottenerlo, si fa digerire la cocciniglia in polvere nell'etere, onde estrarne tutta la sostanza grassa; poi si tratta il residuo con alcool bollente, e si evapora l'alcool prima in una storta e quindi all'aria libera. Si tratta il residuo a freddo con dell'alcool assoluto: resta allora un deposito bruno, che si separa dal liquido. Si aggiunge a questo il suo volume di etere, onde precipitarne il carminio. Una sostanza gialla particolare resta disciolta.

Il Carminio forma dei grani rosso-porporini e cristallini; qualche volta si ottiene anche allo stato di una massa siropposa di color rosso scarlatto. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcool, insolubile nell'etere.

La sua soluzione acquosa è precipitata dagli acidi in giallo rossastro; gli alcali la colorano di violetto senza precipitarla. Coll'allumina essa forma una lacca di un bel rosso, conosciuta in pittura col nome di carminio.

Esposto al calore il Carminio si decompone producendo dei vapori ammoniacali.

Secondo Pelletier, contiene

| | |
|---|---|
| Carbono | =49,33 |
| Idrogeno | = 6,66 |
| Azoto | = 3,56 |
| Ossigeno | =40,45 |

# CLASSE TERZA

## *Principj immediati organizzabili*

Col nome di Principj immediati organizzabili, noi distinguiamo quei prodotti dell'organismo che sono destinati a costituire gli organi degli esseri viventi.

Nelle piante, la base de'tessuti è costituita da un principio particolare, distinto col nome di cellulosa a motivo della sua proprietà di formare delle cellule, le quali però non sono distinguibili che all'occhio armato di microscopio. Loewig e Koelliker hanno fatto in questi ultimi tempi l'importante osservazione, che il tessuto di certi animali di un'ordine molto inferiore, come la *Phallusia Mamillaris* e la *Cynthia Papillata* della classe dei Tunichieri, è costituito dalla stessa cellulosa che forma la base dell'organismo vegetabile.

Il tessuto cellulare degli animali di organizzazione più perfetta differisce dalla cellulosa; contiene sempre dell'azoto, e coll'ebullizione nell'acqua si converte in parte o in totalità in gelatina. È però sempre identico nella serie degli animali superiori, e forma la base degli altri tessuti.

I tessuti secondarj degli animali e dei vegetabili sono per la maggior parte costituiti da dei principj che differiscono poco nei due regni di esseri viventi. Tali sono p. es. la fibrina, la cascina, e l'albumina.

Queste sostanze sono azotate e posseggono l'impronta della organizzazione; perciò non cristallizzano mai, ma si mantengono costantemente amorfe. Sono anche caratterizzate dalla proprietà che hanno di decomporsi con grandissima facilità quando sono tolte all'organismo di cui fanno parte, ed esposte all'influenza degli agenti esterni. La prima trasformazione che subiscono le cangia in fermenti capaci di decomporre differentemente un gran numero di principj immediati organici. Spesso esse subiscono questa prima trasformazione anche nel seno degli esseri viventi.

Un principio organizzabile contenuto nelle piante, e che gli animali non posseggono è la fecola. Tuttavia nessun principio quanto questo presenta così distinti i caratteri della organizzazione. Esso esiste specialmente nei semi, ed in quelle parti che sono destinate a nutrire le giovani piante. La sua facoltà nutritiva è dovuta specialmente alla facilità con cui si trasforma dallo stato insolubile in cui esiste in altri principj di natura diversa e solubili, capaci di essere trasportati dalla linfa in circolazione nelle varie parti dei vegetabili, per servire ai diversi usi della vita di questi esseri. Così vediamo la fecola dei germogli trasformarsi in zucchero ed in gomma. È rimarchevole che questa trasformazione è prodotta nel seno delle piante dall'influenza di uno dei principj organizzabili azotati di cui abbiamo sopra discorso, convertito spontaneamente in fermento. Dunque l'esistenza della fecola nelle piante è generalmente passeggiera, e ciò perchè ordinariamente non fa parte che di organi destinati a compiere delle funzioni di un'epoca limitata della loro vita, e che periscono appena le hanno eseguite.

Divideremo i Principi immediati organizzabili in due sezioni, secondo che contengono o no dell'azoto.

### SEZIONE I.

#### PRINCIPJ ORGANIZZABILI NON AZOTATI.

**Fecola o amido.** = $C^{12}H^{10}O^{10}$. — La Fecola era conosciuta fino dagli antichi Greci. Essa trovasi abbondantemente nel regno vegetabile, e si riscontra specialmente in quelle parti delle piante che sono destinate allo sviluppo di un nuovo individuo. Così, si riscontra in moltissimi semi, in alcune gemme, nei tubercoli, nei bulbi e nei bulbilli di moltissime piante. I semi delle cereali e i tubercoli delle pa-

Digitized by Google

tale ne abbondano. Trovasi nel tessuto cellulare di alcune radici, (*Maranta arundinacea*, *Iatropha manihot* ec. ec.) in alcuni cauli, come p. es. in varie specie di palme (*Sagus farinifera*, *Cycas circinalis* ec.) ed anche in alcune scorze.

È contenuta nell' interno delle cellule vegetabili sotto la forma di globuli risplendenti, non cristallini ed organizzati. Infatti, ogni globulo di fecola è fornito di un' involgito particolare che resiste all' azione dell'acqua fredda, e presenta internamente, osservato col microscopio, degli strati concentrici d'ineguale grossezza. L'accrescimento di questi globuli avviene per l' assorbimento di nuova sostanza amilacea, che si effettua per mezzo di un piccolo canale, la cui sezione circolare, apparente alla superficie di ciascun grano, ha ricevuto il nome d'ilo.

I globuli di fecola delle varie piante differiscono fra loro e per la forma e pel volume; anzi per mezzo di questi due dati si può giungere, coll' osservazione microscopica, a distinguere fra loro le varie specie di fecola.

I grani della fecola di patate sono i più grossi.

La Fecola si estrae in grande dal grano. A quest'uopo, si fa macerare il grano nell' acqua finchè non diviene rigonfio e molle al punto che schiacciato fra le dita somministri una pasta lattiginosa. Allora s'introduce nell' interno di sacchi, e si comprime fortemente sott'acqua fra delle macine, finchè l'acqua seguita a divenire lattiginosa. Si passa quindi quest' acqua attraverso uno staccio finissimo, e le si lascia depositare la fecola, la quale si purifica stemperandola a più riprese nell'qua fredda. Poscia si dissecca all' aria.

Per estrarre la Fecola dalle patate, dalle radici della Maranta arundinacea (fecola di Arowrout) è da altre specie di radici, si puliscono prima dall'epidermide e dalle sostanze terrose che contengono, quindi si riducono in poltiglia e si agitano in questo stato con dell' acqua. Si continua quest'operazione finchè l'acqua che si aggiunge alla pasta continua a passare lattiginosa attraverso uno staccio fine. Con questo stesso processo si prepara la fecola così detta tapioka dalle radici fresche della *Iatropha Manihot*, pianta Americana.

Il Sagù si estrae dalla midolla del tronco di varie palme con delle semplici lavature, e dopo averlo ridotto in pani si dissecca nell' aria calda; e ciò gli dà una certa consistenza e lo rende di aspetto corneo.

La Fecola come viene estratta dalle parti vegetabili che la contengono non è chimicamente pura, ma contiene delle sostanze grasse e resinose, e della cera.

Quella di grano e di patate si ottiene allo stato puro facendola bollire con una soluzione di una parte di potassa caustica in cento parti d'alcool; questa soluzione perde allora la sua reazione alcalina e si impadronisce di un'acido grasso. Si compie di purificare la fecola così trattata, lavandola ripetutamente coll'alcool e quindi coll'acqua.

La Fecola è una polvere fine, bianchissima, che spremuta fra le dita cagiona un brivido particolare. Quella del grano, conosciuta in commercio col nome di *Amido*, è in piccoli pezzi perfettamente bianchi, formatisi per la contrazione della massa umida nel disseccarsi.

La Fecola è inodora ed insipida, inalterabile all'aria, del peso specifico di 1,53. Disseccata all'aria contiene sempre da 12 a 13 p. °/₀ d'acqua, che perde in parte colla disseccazione a bagno maria. Disseccata nel vuoto a 20° ritiene sempre il 9 p.°/₀ di acqua.

È completamente insolubile nell' acqua fredda, nell'alcool e nell'etere.

Esposta in un vaso aperto alla temperatura di 200° perde in gran parte l' acqua che contiene, ed acquista un color d'ambra e la proprietà si sciogliersi quasi totalmente nella acqua fredda formando un liquido mucillaggiuoso. Se si scalda bruscamente a 200° in un vaso chiuso, si fonde nella propria acqua, e diviene solubile nell'acqua fredda.

La Fecola gode della proprietà di costituire coll'acqua bollente un liquido mucillagginoso, che col raffreddamento si trasforma in una massa densa e gelatinosa, conosciuta col nome di *Pasta d' Amido*. Si è creduto lungo tempo che l'amido si sciogliesse nell' acqua bollente, ma non ha guari le esperienze di Guerin e Payen hanno dimostrato che la sua dissoluzione non è che apparente.

Quando si aggiunga di moll'acqua la pasta d' amido recentemente preparata, e che si getta il miscuglio su di un filtro,

Digitized by Google

scola un liquido limpido, che si considerava prima come la soluzione dell' amido modificato dal calore e si chiamava amidina; ma questo liquido si separa colla congelazione in acqua pura ed in fiocchi gelatinosi di amido, che non si sciolgono più nell' acqua quando il ghiaccio torna a fondersi. Lo stesso effetto si produce evaporando la soluzione nel vuoto: si ottiene allora un residuo, che si gonfia nell' acqua e diviene gelatinoso senza sciogliersi completamente. Se si mescola con una soluzione d' iodio il liquido separato per filtrazione dalla pasta d' amido recentemente preparata, si produce un liquido azzurro cupo (1), completamente trasparente, e che conserva il suo colore dopo essere stato filtrato; ma coll' ajuto di un buon microscopio è facile riconoscere che questa colorazione è dovuta a dei fiocchi trasparenti natanti in un liquido pure trasparente. Se a questo liquido si mescola dell' allumina recentemente precipitata, si forma un deposito azzurro, mentre il liquido sovrastante si scolorisce. Tutti questi fatti inducono ad ammettere che l' azione dell' acqua bollente sull' amido consiste nella formazione d' una combinazione chimica trasparente, la quale, simile ad una spugna, s' impregna meccanicamente di grandi quantità d' acqua, come fanno le mucillaggini di adragante, di salep ec. ec.

Il liquido limpido separato colla filtrazione dalla pasta d' amido, allungato con molt' acqua, è precipitato dall' acqua di calce e dall' acqua di barite, come anche dal nitrato e dall'acetato basico di piombo. I precipitati che si producono consistono in combinazioni insolubili dell' amido, colla calce, la barite e l'ossido di piombo.

L' amido forma due combinazioni coll' ossido di piombo. Il precipitato che ottiensi mescolando una soluzione ammoniacale di sotto-acetato di piombo con una soluzione limpida d' amido, contiene dopo la disseccazione nel vuoto a 100°, $2PhO,C^{12}H^{10}O^{10}$:

Questo precipitato perde un'equivalente di acqua a 180°, ed allora costituisce un composto che Payen ha chiamato anilato di piombo basico, ma che certamente non contiene più fecola.

Gli acidi solforico e idroclorico, e gli acidi vegetabili, allo stato di diluzione ed alla temperatura ordinaria, non alterano la fecola. Nelle fabbriche di zucchero d' amido, l'acido solforico allungato è impiegato per conservare la fecola allo stato umido, e impedirle di marcire.

L' acido solforico concentrato invece carbonizza la fecola, sviluppando calore. Allo stato di diluzione e coll'ajuto di un leggiero calore la trasforma in destrina e quindi in zucchero d' uva.

L'acido nitrico allungato non ha azione sulla fecola all'ordinaria temperatura, ma l' acido nitrico fumante vi si combina in un modo particolare, producendo un composto esplosivo.

L' amido si scioglie facilmente nelle soluzioni alcaline; quando si tritura con una soluzione concentrata di potassa forma un composto trasparente e gelatinoso, solubile nell' acqua e nell' alcool, da cui è precipitato per mezzo degli acidi.

## *Azione dell' iodio e del bromo sull' Amido.*

La colorazione azzurra che l'iodio produce sull' amido è una reazione sensibilissima, che è stata messa a profitto per iscuoprire la presenza dell' iodio. Essa è dovuta alla formazione dell' ioduro di amido.

Triturando dell'amido con delle quantità varie d' iodio, si ottengono delle colorazioni che variano d' intensità. Sono violacee quando l'iodio è in piccola dose, azzurre quando è in quantità un poco maggiore, e finalmente quasi nere quando l'iodio è molto abbondante. Molto probabilmente queste gradazioni di tinta provengono dal miscuglio dell'ioduro d'amido con delle quantità variabili d'amido e di iodio libero. Secondo Lassaigne, l' ioduro d' amido contiene un equivalente di fecola per un' equiv. d' iodio ( $C^{12}H^{10}O^{10},I$ )

Si conoscono varie maniere di produrre l' ioduro di amido. Ordinariamente si ottiene versando una soluzione acquosa di iodio in un liquido contenente dell'amido in sospensione, ovvero precipitando con una soluzione alcoolica d' iodio una so-

(1) Vedremo tra breve che questa colorazione è impiegata a riconoscere la presenza dell' amido, e viceversa dell' iodio.

luzione di pasta d'amido nell' acido idroclorico. Nel primo caso l'ioduro d'amido resta disciolto nel liquido, ma se ne separa facilmente coll'evaporazione nel vuoto. Il residuo dell' evaporazione è in parte solubile ed in parte insolubile nelle acqua fredda. Lassaigne non ha analizzato che la parte solubile.

L' ioduro d'amido può anche ottenersi facilmente sciogliendo dell' ioduro di potassio in una soluzione acquosa di pasta d'amido, ed aggiungendo del cloro al miscuglio. L'ioduro di amido si precipita allo stato di polvere azzurra.

Questa reazione è impiegata per riconoscere la presenza dell' iodio nell'acque minerali; ma servendosi del cloro conviene agire con molta precauzione, atteso che un' eccesso di esso farebbe sparire il precipitato. Perciò è preferibile servirsi di acido nitrico, che dovrà essere versato goccia a goccia nel liquido.

L' ioduro d'amido ottenuto coll'evaporazione della sua soluzione acquosa costituisce una massa gommosa, lucida, friabile, di color nero-biù, che attira l'umidità atmosferica e diviene viscosa.

La soluzione azzurro-cupa di questo corpo si scolorisce coll' ebullizione, ma riprende il suo colore col raffreddamento, se il liquido contiene sufficiente quantità di acqua. Liebig spiega questo fenomeno ammettendo che il calore scacci l' iodio dalla sua combinazione coll' amido, tendendo a svilupparlo insieme al vapore acquoso, e facendolo prima passare allo stato di soluzione nell' acqua; dimodochè se l'ebullizione non è abbastanza prolungata per iscacciarlo completamente dal liquido, col raffreddamento di questo ritorna ad unirsi alla fecola.

Avviene spesse volte che nell' ebullizione del liquido si formi un poco d' acido idrojodico a spese dell' idrogeno della fecola, ed è per questo motivo che una soluzione acquosa d' ioduro d'amido scolorita per mezzo di una prolungata ebullizione riprende sovente il suo colore quando viene trattata con una conveniente quantità di cloro.

La soluzione acquosa d' ioduro d'amido è scolorita dall' idrogeno solforato a motivo della formazione dell' acido idrojodico. Questa scolorazione è stata posta a profitto nella ricerca della quantità di idrogeno solforato contenuta nelle acque epatiche.

L' iodio è tolto all'ioduro d'amido dall'alcool concentrato, dagli alcali, dal cloro, dal bromo, dagli acidi solforoso e arsenioso e dal sublimato corrossivo. Ai raggi solari la soluzione d'ioduro d'amido si scolorisce prontamente per la produzione dell' acido idrojodico.

Il bromo si combina all'amido a guisa dell'iodio. Una soluzione d' amido nell'acido idroclorico allungato è precipitata dal bromo in arancione. Il precipitato di bromuro d' amido si decompone quando si dissecca all'ordinaria temperatura, sviluppando del bromo. Questo precipitato essendosi prodotto nelle acque madri della cristallizzazione del sal marino, per l'aggiunta di una soluzione di cloro, condusse Balard alla scoperta del bromo.

## *Derivati dell' Amido.*

**Destrina**=Gli acidi minerali allungati ed alcuni acidi organici, come l'acido ossalico e l'acido tartrico, sciolgono l' amido, formando un liquido trasparente e fluidissimo. Facendo bollire lungamente questa soluzione, la fecola si converte prima in un corpo che ha tutte le proprietà della gomma, e che ha ricevuto il nome di Destrina, e quindi in zucchero d' uva o glucose.

La Destrina si prepara ordinariamente scaldando alla temperatura di 94°C, un miscuglio di 100 parti d' amido, 20 di acido solforico e 28 di acqua, filtrando e precipitando il liquido per mezzo dell'alcool

Il precipitato che si ottiene è bianco e gelatinoso, ma diviene polverulento con delle ripetute lavature coll' alcool. Si libera dall' alcool scaldandolo fino a 100°, quindi sciogliendolo nuovamente nell' acqua, facendolo bollire con del carbone per iscolorirlo completamente, filtrando il liquido, e facendolo evaporare.

La Destrina si ottiene anche molto facilmente esponendo ad una temperatura di 60° a 65°, 100 parti di amido in 400 a 700 parti d'acqua con una infusione acquosa di 8 parti di orzo germogliato. L'orzo germogliato contiene un fermento particolare distinto col nome di diastasi, che possiede la proprietà rimarchevole di trasformare la fe-

Digitized by Google

cola in destrina e quindi in zucchero di uva.

Il miscuglio perde rapidamente la sua consistenza e diviene viscoso: quando non è più colorito di azzurro da una soluzione d' iodio, la trasformazione è compita. Se allora, dopo aver filtrato il liquido, si precipita per mezzo dell'alcool, si ottiene un deposito di destrina, che si separa come nel caso precedente.

La trasformazione della fecola in Destrina ed in zucchero d' uva sotto l' influenza della diastasi è un fenomeno dell' ordine delle fermentazioni. Alcuni chimici, fra i quali Dumas, le assegnano il nome di *Fermentazione Saccarina* o *Glucosica*.

La diastasi non è il solo fermento capace di operare la saccarificazione della fecola. Kirchoff ha mostrato già da lungo tempo che mescolando, due parti di fecola trasformata in pasta ad una parte di glutine secco, e mantenendo il miscuglio alla temperatura di 50° a 60°, si forma una quantità considerevole di zucchero e di destrina. Tutte le sostanze albuminose e fibrinose sono pure capaci di produrre questa fermentazione, ed è per questo che la pasta d' amido abbandonata a se stessa dà origine ad una quantità più o meno grande di zucchero. Infatti, l' amido del commercio contiene sempre del glutine e delle sostanze albuminose.

Dobbiamo però osservare, che la fermentazione saccarina prodotta da queste ultime sostanze non dev' essere che il resultato della loro conversione in diastasi. Infatti, nella germogliazione dei semi la trasformazione della fecola in zucchero è sempre accompagnata dalla produzione della diastasi; e noi non potremmo spiegare la necessità di tal produzione se si ammettesse che la fibrina e l' albumina vegetabile potessero esse stesse operare tal cangiamento.

Bisogna perciò ammettere che la diastasi non è che una semplice modificazione del glutine e delle sostanze albuminose, la quale si produce a loro spese per operare la fermentazione saccarina.

La Destrina disseccata nell' aria calda si presenta sotto la forma di lamine sottili e trasparenti, a spezzatura vetrosa e concoide. È solubile nell' acqua e la sua soluzione possiede la proprietà di deviare a dritta i raggi della luce polarizzata, donde il suo nome. È insolubile nell' alcool concentrato. Le sue proprietà fisiche la fanno molto assomigliare alla gomma arabica, ma ne differisce essenzialmente per la facilità con cui si converte a caldo in zucchero d'uva sotto l'influenza dell'acido solforico allungato e della diastasi, e per non somministrare acido mucico quando si ossida per mezzo dell' acido nitrico.

La soluzione acquosa di Destrina non è colorita in azzurro dall' iodio, ma invece in rosso bruno. Mescolata a della potassa caustica e ad una soluzione allungata di bisolfato di rame non produce nessun precipitato, a differenza delle soluzioni di gomma. Il liquido colorato di azzurro cupo, scaldato a 85° deposita del protossido di rame rosso e si scolora.

Se ad un miscuglio di soluzione acquosa di Destrina e di ammoniaca si aggiunge dell' acetato di piombo basico, si produce un abbondante precipitato bianco consistente in una combinazione di Destrina e d' ossido di piombo.

La Destrina ha la composizione seguente $C^{12}H^{10}O^{10}$, e i suoi composti coll' ossido di piombo sono rappresentati dalle formole.

$$PbO,C^{12}H^{10}O^{10}e$$
$$2PbO,C^{12}H^{10}O^{10}$$

La composizione della Destrina è dunque identica a quella della fecola. Queste due sostanze non differiscono che per la disposizione delle loro molecole.

La trasformazione della Destrina in zucchero d' uva è dovuta all' assimilazione di quattro equiv. di acqua.

L'azione dell' acido solforico in questa trasformazione, secondo De-Saussure, è analoga a quella che esercita nella formazione dell'etere, cioè a dire, che l' amido e l'acido solforico formerebbero una combinazione cristallina e neutra, che si decomporrebbe coll'ebullizione in zucchero d'uva ed acido solforico libero.

Questo composto dovrebbe avere la composizione seguente

$$C^{12}H^{15}O^{15},SO^{3}$$

Infatti
$$C^{12}H^{14}O^{14} = \text{Zucchero d'uva}$$
$$SO^{3} + H\,O = \text{ac. Solforico}$$

$$SO^{3}+C^{12}H^{15}O^{15}$$

È però più probabile che l'acido solforico presenti semplicemente un'azione catalittica.

**Xiloidina**: = Questa sostanza è il prodotto dell'azione dell'acido nitrico monoidrato (acido nitrico fumante) sulla fecola. Essa è stata scoperta da Braconnot.

Si ottiene triturando in un mortajo della fecola con dell'acido nitrico della densità indicata. La fecola si scioglie senza sviluppo di gas, producendo una gelatina viscosa e diafana, che l'acqua pura precipita allo stato di fiocchi bianchi, completamente insolubili nell'acqua. Il precipitato lavato e seccato costituisce la Xiloidina.

È una sostanza bianca polverulenta, insipida, senza azione sui colori vegetabili; la soluzione d'iodio la colorisce di giallo. È solubile a freddo negli acidi solforico e nitrico. L'acido nitrico la converte coll'ajuto del calore in acido ossalico. L'acido acetico concentrato, e l'etere la sciolgono pure formando un liquido mucillaggineso.

L'alcool non la scioglie. La sua soluzione nell'acido acetico e nell'etere, evaporata su di un piatto lascia una vernice trasparente e incida.

La Xiloidina è un corpo infiammabilissimo e detona colla percussione. Tuttavia riscaldata con precauzione in una storta, si decompone, distillando in parte e lasciando un residuo carbonoso.

Fino a questi ultimi tempi è stato confuso con questa sostanza il prodotto dell'acido nitrico sulle diverse sostanze legnose, ma questo ne differisce per la composizione, per la sua maggiore combustibilità, e per varj altri caratteri che avremo luogo di esaminare quando ne tratteremo, fra i prodotti della cellulosa, sotto il nome di Piroxilina che le ha assegnato Pelouze.

La gomma arabica e la gomma adragante trattate a freddo coll'acido nitrico forniscono pure della Xiloidina. Lo zucchero di canna, la lattina e la manuite non danno questo prodotto.

L'analisi della Xiloidina è stata eseguita da Pelouze, il quale le assegna la composizione seguente

$$C^{12}H^{8}O^{8},AzO^{5},$$

che esprime un equiv. di fecola che ha perduto due equiv. d'acqua ed acquistato un equiv. d'acido nitrico.

## *Sostanze Legnose*

Sotto il titolo generale di sostanze legnose sono comprese quelle sostanze che formano la base del tessuto cellulare e del tessuto legnoso delle piante, e che distinguonsi coi nomi speciali di *Cellulosa* e *Lignina*.

**Cellulosa**. = La Cellulosa è la base di tutti i tessuti vegetabili. Le pareti delle cellule e dei vasi diversi che col loro insieme costituiscono la trama degli organi delle piante sono formate unicamente da questo principio. Però essa è quasi sempre incrostata da altre sostanze di natura varia che la mascherano e la nascondono, onde non può mettersi a nudo che dopo una lunga serie di operazioni. Le sostanze che la contengono meno nascosta sono la midolla della Ischenomene paludosa, i filamenti del lino, del cotone e della canapa, specialmente dopo che hanno subito le preparazioni che li rendono atti a servire ai nostri usi. Il tessuto legnoso è, fra tutti i tessuti vegetabili, quello in cui la cellulosa è meno apparente.

La Cellulosa si ottiene allo stato puro dalle varie parti vegetabili che la contengono per mezzo di successivi trattamenti colla potassa, col cloro, e l'acido acetico, e di convenienti lavature. La sostanza divisa dev' essere lavata con acqua fredda, quindi con acqua bollente; poscia si mantiene in contatto di una soluzione acquosa di un decimo di soda e di potassa caustica durante due o tre ore, alla temperatura di 80° a 100°. Dopo averla lavata, sgocciolata, e spremuta a più riprese, si sottopone nell' acqua ad una corrente di gas cloro; poi si lava e si tratta a caldo con una soluzione di 1/50 di soda e di potassa. Si lava nuovamente con acqua pura e quindi con acido acetico. Trattata nuovamente con acqua bollente, e successivamente con etere ed alcool, e disseccata nel vuoto a 100°; essa offre le proprietà e la composizione della Cellulosa pura.

La Cellulosa è una sostanza bianca, solida, diafana, insolubile nell'acqua fredda, nell'alcool, nell'etere e negli olj.

Il suo peso specifico è di 1,525.

La sua composizione è espressa dalla formola $C^{18}H^{10}O^{10}$: è dunque isomera colla

fecola. È inattaccabile dall'acido acetico e dall' ammoniaca concentrati; quando è fortemente aggregata resiste anche alla azione di una soluzione di soda o di potassa caustica. Scaldata al rosso lascia un residuo informe di carbone. La soluzione acquosa d' iodio è senz' azione apparente su di essa, ma quando vi si fa agire l'iodio a secco ed alla temp. di 150°, essa si disorganizza e si decompone.

Gli acidi solforico e fosforico concentrati attaccano a freddo la Cellulosa, la disgregano senza colorarla nè alterarla, e la trasformano in un principio isomero, la destrina, solubile nell'acqua e pricipitabile per mezzo dell'alcool.

Per ottenere la destrina, per mezzo della cellulosa, Braconnot suggerisce il seguente processo.

Si triturano a freddo in un mortajo 100 parti di fila di tela con 140 p. d' acido solforico, che si aggiunge goccia a goccia per evitare l' innalzamento della temperatura. Si tritura fintanto che il miscuglio non costituisce una poltiglia gommosa; allora si allunga con acqua, si satura l'acido solforico con della creta o della barite, si concentra il liquido che contiene la sostanza gommosa, la quale si precipita e si lava per mezzo di alcool. Si ridisciogliè il prodotto nell'acqua e si filtra.

Il liquido chiaro contiene la destrina proveniente dai filamenti del lino disgregati, la quale scaldata qualche tempo nell' acqua acidulata con acido solforico si converte in glucose.

L' acido nitrico concentrato fatto agire a freddo sulla cellulosa vi si combina, costituendo una sostanza infiammabilissima analoga alla xiloidina, colla quale è stata lungo tempo confusa. Le recenti osservazioni di Pelouze dimostrano che ne differisce per la composizione e per diverse proprietà. Questo chimico la distingue perciò col nome di

**Piroxilina.** — Si ottiene impregnando a freddo d'acido azotico monoidrato del cotone, della carta, ovvero altre sostanze legnose. La Cellulosa di queste sostanze non si scioglie nell' acido nitrico come fa l'amido, ma vi si combina rimanendo indi sciolta; perciò basta raccoglierle quando sono bene impregnate d'acido nitrico fumante, lavarle abbondantemente con acqua fredda, e quindi disseccarle ad un moderato calore per avere della Piroxilina pura.

La composizione di questa sostanza è espressa dalla formola

$$C^{12}H^{9}O^{9}AzO^{5},HO$$

che ci rappresenta un' equiv. di cellulosa meno un eq. d'acqua in combinazione con due equiv. d'acido azotico monoidrato.

La proprietà che fanno differire la Piroxilina dalla xiloidina sono le seguenti.

La xiloidina è solubilissima nell' acido azotico, e la soluzione, che accade rapidamente, si distrugge in meno di un giorno trasformandosi in un' acido deliquescente, non anche studiato. La Piroxilina invece non si scioglie nemmeno in un grande eccesso d' acido nitrico, e vi può restare molti giorni senza subire la minima alterazione.

La xiloidoina benchè infiammabilissima e capace di detuonare colla percussione, quando si scalda in una storta lascia un residuo considerevole di carbone.

La Piroxilina invece scaldata fino a 175° o a 180° detuona con molta violenza, e la sua distillazione è impossibile.

La Piroxilina è insolubile nell' etere solforico e nell' acido acetico, ma è solubile invece negli eteri composti.

La Piroxilina è stata recentemente proposta da Schombein per rimpiazzare la polvere da schioppo; ma è stato constatato, per mezzo di numerose esperienze, che l' uso di detta sostanza riesce meno vantaggioso di quello della polvere.

**Lignina o Legnoso propriamente detto.** — Con questi nomi Payen distingue una sostanza dura, fragile, amorfa, che trovasi deposta in strati più o meno grossi e irregolari nelle cellule del tessuto legnoso delle piante, e costituisce quella parte del legno che più abbondante nell' anima che nell' alburno ne accresce la durezza e la densità. Essa è più ricca di carbono e d' idrogeno della cellulosa, e la sua composizione, secondo Payen, è espressa dalla formola

$$C^{35}H^{24}O^{10}.$$

Si giunge ad estrarre la sostanza incrostante delle cellule del legno col metodo seguente. Si riduce il legno allo stato di massima divisione possibile, cominciando dal rasparlo, e quindi macinando la raspatura fra delle tavole di porfido o di granito, coll' intermezzo dell' acqua.

Digitized by Google

La sostanza pastosa così ottenuta è successivamente lavata a freddo con acqua, con una soluzione allungata di potassa, con acido cloridrico, con alcool ed etere. Dopo averla disseccata, si stempra in circa dieci volte il suo peso di una soluzione di un decimo di soda. Si fa bollire, e si evapora il miscuglio, in un bagno d'olio, quasi a secchezza. Si allunga il residuo con acqua, quindi si filtra, e si precipita la soluzione saturando tutto l'alcali per mezzo di acido cloridrico. Il precipitato più o meno abbondante ha un color giallo scuro, ovvero bianco grigiastro, secondo la natura del legno impiegato. Esso costituisce la sostanza incrostante delle cellule del legno, ossia la Lignina.

Quando si pone della segatura di legno nell'acido nitrico concentrato, la lignina vi si discioglie, mentre la cellulosa vi resta indisciolta.

L'acido solforico decompone la lignina e l'annerisce, mentre scioglie la cellulosa senza anneriria, e la converte in destrina.

La cellulosa posta in contatto della tintura d'iodio non si colorisce, mentre la lignina prende un color giallo.

La Lignina può essere divisa in tre sostanze diverse; l'una insolubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere; l'altra solubile nell'alcool, insolubile nell'etere; e la terza solubile nell'etere, nell'alcool e nell'acqua pura.

Queste tre sostanze esistono in proporzioni variabili nelle incrostazioni legnose delle diverse specie di legno, e poichè hanno una composizione elementare alquanto diversa, ciò spiega le differenze osservate dai chimici nella composizione del legnoso di varie origini.

**Acido solfolignico.** = Questo corpo, scoperto da Braconnot, si ottiene triturando della segatura di legno o degli stracci di tela con una piccola quantità di acido solforico, in modo da produrre una poltiglia omogenea.

Allora vi si aggiunge dell'acqua, e si satura il liquido con del carbonato di barite o di piombo; si filtra il liquido, e si precipita il piombo coll'idrogeno solforato o la barite coll'acido solforico allungato. Avendo nuovamente filtrato il liquido, si evapora a dolce calore fino a consistenza di siroppo, e si tratta coll'alcool. Questo ne separa la destrina formata e scioglie lo zucchero e l'acido libero. Dopo l'evaporazione dell'alcool, si agita il residuo con etere, che scioglie l'acido e lascia lo zucchero. L'acido Solfolignico resta libero dopo l'evaporazione dell'etere.

Quest'acido è incoloro, di sapore acidissimo, quasi caustico, non cristallizza, ed attira l'umidità dell'aria.

A $+20^{\circ}$ divien bruno, e a $+100^{\circ}$ si decompone. Se allora vi si versa dell'acqua deposita una sostanza carbonosa. Il liquido contiene allora dell'acido solforico libero e precipita i sali di barite. Scaldato al di sopra di $100^{\circ}$ sviluppa dei vapori d'acido solforoso.

Colle varie basi costituisce dei sali solubilissimi; non precipita nè il cloruro di bario, nè il sotto acetato di piombo.

Le analisi di Biondeau de Carolles assegnano al solfo-lignato di piombo la formola seguente.

$$PbO,C^{10}H^{10}O^{10},2SO^{3}+2aq.$$

I sali di barite e di calce contengono altri due equivalenti d'acqua. L'acido carbonico dell'aria decompone i solfolignati, e specialmente quello di barite: si forma un carbonato, e l'acido Solfolignico divien libero.

Biondeau de Carolles ha osservato, che l'acido Solfolignico differisce di composizione a seconda della durata della reazione dell'acido solforico sulla fibra legnosa. Così p. es., saturando prontamente il liquido acido, si ottengono dei sali che presentano la composizione accennata, mentre che se si satura con della creta dopo ventiquattr'ore, il sale di calce che si ottiene è composto di

$$CaO,C^{10}H^{10}O^{10},2SO^{3}+2aq.$$

Ventiquattr'ore più tardi, il prodotto presenta la composizione

$$CaO,C^{4}H^{4}O^{4},2SO^{3},2aq.$$

## *Prodotti della decomposizione naturale delle Sostanze Legnose.*

Le sostanze legnose sotto l'influenza dell'aria e dell'umidità si alterano pro-

fondamente, e cangiano di forma e di composizione, trasformandosi in una sostanza friabile, bianca o bruna, che rimanendo allo stato umido in contatto dell'aria conserva fino ad un certo grado la proprietà di assorbire l'ossigeno ambiente, e di convertirlo in un egual volume di acido carbonico.

Il legno marcio, che troviamo nell'interno degli alberi annosi, non è altro che la sostanza in questione allo stato di assai grande purezza. Le parti organiche che entrano nella composizione della terra dei giardini, conosciuta col nome di *Terriccio*, non sono che dei frammenti della stessa sostanza provenienti dalla putrefazione delle piante che vegetarono su quella terra. È a questi frammenti, o per meglio dire alla loro proprietà di assorbire ossigeno per formare acido carbonico, che il terriccio deve il privilegio di essere uno degl' ingrassi i più proficui della vegetazione.

Le torbe, che formansi costantemente nel seno delle acque stagnanti per la lenta putrefazione delle piante erbacee che vi vegetano, sono pure in gran parte costituite dallo stesso principio.

I banchi di lignite e di torbe, che riscontriamo nell'interno del suolo accompagnati da dei residui di antiche vegetazioni, devono certamente aver subito delle alterazioni analoghe.

La composizione del legno marcito differisce probabilmente a seconda del suo stato d'alterazione più o meno avanzata, e a seconda della quantità di umidità che ha concorso a produrlo.

Lo stesso deve dirsi delle ligniti e delle torbe fossili, la composizione delle quali d' altronde varia colla profondità degli strati.

Il quadro seguente indica i resultati delle analisi di Will e Meyer sopra diverse specie di legni putrefatti di origine diversa, ed il rapporto della loro composizione con quella del legno sano, privato di tutte le sue parti solubili nell'acqua e nell'alcool.

| Nome della Sostanza. | Carbono. | Acqua. | Formole. |
|---|---|---|---|
| Legno di Querce analizzato da Gay-Lussac e Thenard. | 52-550 . . . | 47,45. . . | $C^{36}H^{33}O^{19}=A$ |
| Legno marcio bruno dell'interno d'un tronco cavo di vecchia Quercia. | 56,212 . . . . | 43,789 . . | $C^{35}H^{30}O^{10}=A^1$ |
| Legno marcio bruno amaro dell'interno d'un tronco d'altra Quercia. | 53,36. . . . | 46,44 . . | $C^{34}H^{16}O^{10}=B$ |
| Lignite di Laubach a tessitura legnosa ed esente di resine. | 57,28. . . . | 42,13 . . | $C^{35}H^{11}O^{16}=C$ |
| Lignite di Ringkul. | 63,83. . . . | 30,24 . . | $C^{35}H^{15}O^{9}=D$ |

Si può concepire che il prodotto $A^1$ resulti da A per la fissazione di due equivalenti di ossigeno dell'aria, e l'eliminazione di due equiv. di acqua ed uno di acido carbonico.

B può essere stato prodotto da A per la fissazione di quattro equivalenti di ossigeno e l'eliminazione di 4 equiv. d'acqua e due di acido carbonico.

C e D possono essere prodotti per delle analoghe reazioni.

L'acqua distillata non estrae a freddo nessuna parte colorita dal legno ammarcito, dalle ligniti o dalla torba, ma gli

alcali caustici o carbonati forniscono delle soluzioni bruno cupe, da cui gli acidi minerali precipitano dei fiocchi bruni, spesso gelatinosi, che godono della proprietà di arrossare la tintura di tornasole e di neutralizzare completamente gli alcali. Essi costituiscono un acido organico a cui è stato dato il nome di

**Acido ulmico.** = Sinonimi: *Ulmina*, *Umina*, *Acido Umico*, *Umo*, *Geina* ed *Acido Geico*.

I chimici sono d'accordo nell'ammettere che quest'acido non esiste già formato nel prodotto della putrefazione vegetabile, ma che è invece il resultato dell'azione degli alcali su di esso.

Recentemente ottenuto, l'acido Ulmico si scioglie nell'acqua pura formando una soluzione di color bruno cupo, ma colla disseccazione perde la sua solubilità. Quando è secco, è nero e fragilissimo, la sua spezzatura ha lo splendore del giajetto; è inodoro ed insipido.

La sua soluzione acquosa esposta all'aria perde il suo color bruno, assorbe dell'ossigeno, e dà luogo alla formazione di un deposito nero o bruno; e nel liquido si trova allora dell'acido carbonico libero.

Le soluzioni alcaline dell'acido Ulmico trattate con dei sali terrosi o metallici producono dei precipitati di color bruno.

L'acido Ulmico è stato ottenuto da Braconnot trattando la segatura del legno con dell'idrato di potassa in un crogiolo d'argento.

Le analisi elementari che sono state fatte di questa sostanza sono così discordanti fra loro, che fino ad ora è difficile stabilire la formola che esprime la composizione di essa.

**Acido Crenico.** = Con questo nome Berzelius distingue un'acido particolare che egli ha riscontrato nell'acqua minerale di Porla in Svezia, e che probabilmente si trova nella maggior parte delle sorgenti minerali. Anticamente si conosceva col nome di *Sostanza estrattiva delle acque minerali*.

Berzelius prepara quest'acido facendo bollire con un lissivio di potassa il deposito ocraceo di certe sorgenti ferruginose, finchè il deposito sia divenuto fioccoso, e che il liquido possa filtrarsi. Si satura la parte filtrata con un leggiero eccesso di acido acetico, e vi si aggiunge dell'acetato di rame fintanto che si produce un precipitato bruno; quindi si filtra e si aggiunge al liquido del carbonato di ammoniaca in leggiero eccesso; poi vi si versa del nuovo acetato di rame finchè si produce un precipitato bianco verdastro. Dopo aver lavato quest'ultimo, si stempra nell'acqua, e vi si fa passare dell'idrogeno solforato; si evapora nel vuoto il liquido filtrato, e si tratta il residuo con alcool assoluto. La soluzione impura è allora nuovamente abbandonata nel vuoto; il residuo è sciolto nell'acqua e mescolato al sal di saturno finchè si forma un precipitato; poi si filtra, si precipita con del sotto acetato di piombo, si decompone il precipitato con idrogeno solforato; e si evapora nuovamente nel vuoto. Queste operazioni hanno per iscopo di purificare l'acido, crenico dai sali che l'accompagnano e da una sostanza bruna particolare.

L'Acido Crenico costituisce, allo stato secco, una massa gialla, trasparente, non cristallina; è inodoro, possiede un sapore astringente ed acre, arrossa fortemente il tornasole. Hermann esprime la sua composizione colla formola

$$C^7H^8Az^1/_2O^6.$$

È solubile nell'acqua e nell'alcool in tutte le proporzioni. Le sue combinazioni alcaline sono solubilissime nell'acqua e sono precipitate dai sali di rame e di piombo.

La soluzione acquosa dell'acido Crenico e dei Crenati alcalini si altera ed imbrunisce prontamente all'aria, trasformandosi in

**Acido apocrenico** = Questo costituisce una massa bruna, estrattiforme, di sapore astringente, poco solubile nell'acqua, ed assai più nell'alcool. Hermann gli assegna la formola $C^{14}H^7O^5Az^1/_2$.

**Carbon fossile** = Dietro le analisi di Regnault e di Richardson, la composizione del carbon fossile di Newcastle (Splint-coal) e del Lancashire (Cannel-coal) può essere rappresentata dalla formola

$$C^{24}H^{16}O$$

Questi numeri paragonati colla composizione del legnoso, esprimono esattamente quest' ultimo, da cui si sono separati dell' acido carbonico ed una certa quantità di carburi d' idrogeno allo stato di gas olefico, di gas delle paludi o di olj combustibili. Togliendo dalla composizione del legnoso tre equivalenti di gas delle paludi, tre equivalenti d'acqua e nove equivalenti di acido carbonico, si ottiene la composizione delle due nominate specie di Carbon fossile. Infatti

| | |
|---|---|
| Carbon fossile . . . . | $=C^{24}H^{12}O$ |
| 3 eq. di Gas delle paludi . | $=C^{3}H^{6}$ |
| 3 eq. d'Acqua . . . . | $=H^{3}O^{3}$ |
| 9 eq. d'Acido Carbonico . | $=C^{9}O^{18}$ |
| | $C^{36}H^{22}O^{11}$ =Legno di Quercie puro analizzato da Gay-Lussac e Thenard. |

Il gas delle paludi accompagna tutti i carboni fossili: alcuni di questi contengono certi olj che possono esserne separati colla distillazione sull' acqua.

Lieibig suppone che i varj bitumi ed il petroleo debbano la loro origine ad una simile decomposizione.

È molto probabile che anche le varie sostanze carburate e spesso cristalline, come l'*Idrialina*, l'*Ozocherite*, la *Scheirerite* la *Branchite* ec, che accompagnano il carbon fossile, le ligniti, i bitumi e le torbe, abbiano un' origine analoga.

**Bitume o catrame minerale** =I Bitumi naturali variano di consistenza a seconda della proporzione più o meno grande d'olio volatile che contengono. La loro parte solida presenta la stessa natura di un'altro prodotto della medesima origine, conosciuto col nome di *Asfalto*. La parte liquida è molto simile al petroleo, e Boussingault l'ha distinta col nome di *Petrolene*. Quest'olio bolle a 280°, ha una densità di 0,59, brucia con fiamma luminosa, si scioglie poco nell' alcool, è facilmente solubile nell'etere, e si compone di 88, 5 parti di carbone e 11, 5 d' idrogeno, che corrispondono al rapporto $=C^{5}H^{4}$.

I Bitumi riscontransi specialmente nel dipartimento del Basso Reno, e nel regno di Hannover. Secondo Lampadius, il Bitume di Hannover non lascia asfalto colla distillazione, ma sivvero un residuo carbonoso.

Il Bitume è impiegato nella preparazione dei mastici.

**Asfalto o pece minerale, pece di giudea** = Questo prodotto si riscontra nel Mar morto, nelle vicinanze d' un lago alla Trinità, in quelle d'Ariona in Albania, di Coxitambo nell'America del Sud. Si fonde un poco al di sopra di 100°, s' infiamma facilmente, e brucia con fiamma chiara molto fuliginosa, lasciando pochissime ceneri.

Sottoposto alla distillazione secca, fornisce dell' olio empireumatico, un po' di ammoniaca, dei gas infiammabili, e lascia un terzo del suo peso di carbone.

È intieramente insolubile nell' acqua; l' alcool assoluto ne estrae il 5 p. °/₀ di una resina gialla; l'etere ne estrae il 70 p. °/₀ d'una resina bruna, che si scioglie nel petroleo, e in varj olj essenziali. La parte insolubile nell' alcool e poco solubile nell' etere è stata da Boussingault chiamata *Asfaltene*: il petroleo e l'essenza di trementina la sciolgono facilmente; è nera, incida, di frattura concoide, non si rammollisce che verso 300°, e si decompone prima di fondersi completamente. Contiene 75, 5 di carbone, 9, 5 d' idrogeno e 15, 8 di ossigeno: questi numeri corrispondono alla formola $C^{10}H^{16}O^{2}$.

L'Asfalto sembra contenere queste diverse parti in proporzioni variabilissime: così, p. es., quello di Coxitambo si compone quasi esclusivamente di asfaltene.

**Nafta o petroleo**=È un carburo d' idrogeno liquido, che si riscontra, sia allo stato libero, sia unito ai diversi bitumi delle formazioni recenti di varie località, specialmente fra le marne e gli schisti. Si estrae dai bitumi liquidi che lo contengono per mezzo di successive distillazioni, e raccogliendo solo i primi prodotti.

Si trova abbondantemente in Persia sulle

rive del mar Caspio, s' incontra anche in varie località d'Italia, come in Sicilia, in Calabria, e nel Ducato di Parma presso il villaggio d' Amiano.

È un liquido trasparente, leggiermente giallastro, di un odore forte e particolare, che alcune persone non possono sopportare, del peso specifico di circa 0, 836, combustibile a tal segno che prende fuoco per la presenza di un corpo infiammato posto a qualche distanza da lui. Bolle verso 130°. Secondo Pelletier e Walter è un miscuglio di tre carburi d' idrogeno diversi; la *Nafta* $C^{16}H^{13}$ che bolle a 88°, il *Naftene* $C^{20}H^{16}$ che bolle a 115°, e il *Naftole* $C^{24}H^{22}$ che bolle a 190°.

In alcuni luoghi serve all'illuminazione; è anche impiegato a preservare le pelli dall' attacco degl' insetti.

**Idrialina**= Questa sostanza è stata estratta la prima volta da Dumas dalla miniera di mercurio d' Idria. La miniera d'Idria è un miscuglio di cinabro, imbrattato di varie sostanze minerali, e d' Idrialina, di cui la proporzione s' innalza a 21 p. °/₀.

L' Idrialina si ottiene trattando il minerale suddetto con dell' essenza di trementina bollente, ovvero distillandolo in una corrente di acido carbonico; ma in quest' ultimo caso se ne decompone una gran parte, e il prodotto contiene ordinariamente del mercurio. L' Idrialina si deposita nell' essenza di trementina in cristalli incolori, è insolubile nell' acqua, appena solubile nell' alcool e nell' etere, e capace di sublimarsi in parte, inalterata, e in piccole pagliette fini e lanuginose.

Secondo le analisi di Dumas e di Schroetter, l' Idrialina contiene 94,0 di carbone e 5,1 d' idrogeno, i quali numeri corrispondono alla formola $C^5H$.

Secondo Laurent, l' Idrialina produce coll' acido nitrico un composto della seguente composizione $C^{15}H^4O+AzO^4$.

**Ozokerite o cera fossile.**= Trovasi in Moldavia, presso Slamick, sotto un banco di schisto bituminoso, e forma delle masse che pesano spesso 80 a 100 libbre. È stata analizzata da Magnus, Schroetter e Malaguti, i quali l'hanno trovata composta di

| | |
|---|---|
| Carbono | 85,75 |
| Idrogeno | 14,3 |
| | 100,00 |

L' Ozokerite non è però costituita da un principio unico.

Trattandola coll'alcool, Malaguti giunse ad estrarne una sostanza fusibile a 75°, mentre il residuo fondevasi a 90°.

L' Ozokerite è in masse di color bruno-giallastro, di tessitura lamellosa, di frattura concoide e perlacea, fusibili un poco al di sopra di 80°, della densità di 0,953, poco solubili nell' alcool e nell' etere. L' essenza di trementina, la nafta e gli olj grassi la sciolgono facilmente; il suo odore partecipa di quello del petroleo; brucia con fiamma chiara, poco fuliginosa.

L'acido nitrico vi agisce pochissimo, gli alcali e l'acqua clorurata non l' attaccano, ma il cloro gassoso la rammollisce e lo rende solubile nell'etere. A freddo l'acido solforico non l'altera, ma quando si scalda il miscuglio, annerisce sviluppando dello acido solforoso. Colla distillazione secca, l' Ozokerite dà 10,34 p. di gas, 74,02 parti di sostanze oleose, 12,55 p. d' una sostanza cristallina, distinta col nome di *Cera di Ozokerite*, e 31 p. di carbone. (Malaguti).

La cera di Ozokerite contiene, secondo lo stesso chimico, 85,96 p. di carbono e 14,04 d' idrogeno.

**Tekoretina e Filloretina** = Queste sostanze trovansi nei residui delle foreste di pini delle torbiere della Danimarca.

Le Tekoretina e la Filloretina trovansi cristallizzate negl' intersizj tracellulari del tronco, nello spazio compreso fra la scorza ed il legno, come pure nelle fessiture del legno. Si separano colla cristallizzazione nell'alcool: la Tekoretina cristallizza allora la prima.

Questa sostanza è incolora e cristallizza in prismi, si fonde a 45°, e distilla senza alterazione al punto di ebullizione del mercurio. Contiene

| | |
|---|---|
| Carbono | 87,17 |
| Idrogeno | 12,84 |

Questi numeri si accordano assai colla formola $C^5H^4$ ¹/₂.

Digitized by Google

La Filloretina si fonde a 87,° 5 C, bolle al di sopra di 300°, è incolora e cristallizza in laminette micacee. È insolubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool e nell'etere. Ha dato all'analisi

Carbono 90,18
Idrogeno 9,24

che si accordano colla formola

$C^3H^5$

**Scheirerite.** = Questa sostanza è stata scoperta da Koenlein nelle ligniti di Utenach, presso il lago di Zurigo. Trovasi fra i rami di pino che vi si riscontrano quasi perfettamente conservati. Si scioglie nell'alcool bollente, dove cristallizza coll'evaporazione ed il raffreddamento. È incolora, diafana, di splendore perlaceo, più pesante dell'acqua, senza odore nè sapore, grassa al tatto e fusibile a 45°. Col riscaldamento spande un'odore aromatico ed empireumatico. A 200° sviluppa un liquido incoloro infiammabile, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere, che ha ricevuto il nome di *Piro-Scheirerite.*

**Branchite.** = Con questo nome il Prof. Paolo Savi distinse una sostanza molto simile alla Scheirerite, da lui trovata nelle fessiture della lignite di Montevaso.

Essa fu accuratamente esaminata dal Professor Giuseppe Branchi, in onore del quale le fu dato l'indicato nome; ed egli le riscontrò i seguenti caratteri. È bianca, trasparente, insolubile nell'acqua, infiammabile, non odorosa nè saporosa, capace di elettrizzarsi per isfregamento, fusibile fra i 60° ed i 65° R, solubile nell'alcool rettificato, da cui cristallizza per raffreddamento in bellissime lamine trasparenti.

Differisce dalla Scheirerite per fondersi ad una temperatura alquanto maggiore, e per non spandere odore empireumatico quando vien riscaldata.

## *Prodotti della distillazione secca del Legno.*

I prodotti della distillazione del legno sono molto numerosi, e variabili a seconda della qualità del legno e delle resine che vi sono contenute. Tali prodotti sono gassosi o liquidi: i primi consistono per la maggior parte in acido carbonico, ossido di carbono, gas olefico e gas delle paludi; i secondi possono dividersi in prodotti solubili ed insolubili nell'acqua. I prodotti solubili sono tutti volatili. Sono i seguenti

L'acido Acetico
Lo Spirito pirolegnoso o Idrato d'ossido di metile.
L'Acetato d'ossido di metile o Mesite di Reichembach.
Il Lignone.
La Xilite.

I prodotti liquidi insolubili nell'acqua posseggono una consistenza oleosa o resinosa, e costituiscono il così detto *Catrame del legno*, il quale è composto principalmente dalle seguenti sostanze

Creosoto
Paraffina
Eupione
Picamaro
Capnomore
Pittagallo
Cedriretе
Pirene
Crisene

### 1. Prodotti volatili solubili nell'acqua.

Questi prodotti trovansi mescolati nello spirito pirolegnoso bruto, proveniente dalla rettificazione dell'aceto bruto del legno. Il principio predominante di tal liquido è l'idrato di ossido di metile; gli altri principj sono in proporzione variabile a seconda dei processi impiegati nella rettificazione dell'aceto bruto del legno. Così p. es., nello spirito pirolegnoso di Francia non si riscontra quasi punto acetato di ossido di metile, perchè in questo paese si rettifica su della calce viva, che decompone questo prodotto. Quello d'Inghilterra invece, che è rettificato per mezzo di ripetute distillazioni, ne contiene abbondantemente.

Digitized by Google

**Lignone** = Questo prodotto è stato ottenuto da Gmelin dallo spirito pirolegnoso di Wallwyll per mezzo di ripetute rettificazioni a bagno maria su del cloruro di calcio.

È un liquido trasparente, che bolle fra 58° e 60°, della densità di 0;804 a 18°, di odore penetrante ed etereo, di sapore aromatico. Brucia con fiamma azzurra e si decompone con violenza sotto l'azione dell'acido nitrico, dando dell'acido ossalico ed un olio giallo resinoide. L'analisi di questo prodotto ha dato

C=55,37
I= 9,84
O=34,79

**Xilite.** Questo principio è stato isolato da Schweitzer dallo spirito pirolegnoso bruto della Svizzera. Il processo da lui seguito è questo. Egli satura lo spirito pirolegnoso bruto con del cloruro di calcio fuso ridotto in polvere, e dopo ventiquattro ore lo sottopone alla distillazione a bagno maria. La Xilite allora distilla accompagnata dalla mesite, mentre l'idrato d'ossido di metile resta nella storta in combinazione col cloruro di calcio. Sottoponendo il miscuglio di Xilite e di mesite alla distillazione, su di un bagno maria, la Xilite passa la prima e la mesite subito dopo. Per essere sicuri che ciascuno di questi prodotti non è imbrattato dall'altro, bisogna saggiarli con dell'acqua a misura che distillano. L'acqua ha infatti la proprietà di sciogliere la xilite, e di separare la mesite sotto la forma di un liquido oleoso.

Per compiere la purificazione della Xilite, se ne mescolano le prime porzioni distillate, con del cloruro di calcio polverizzato: la Xilite vi si combina dando una massa solida, che si lascia sgocciolare sopra un'imbuto; quindi si distilla di nuovo a bagno maria.

La Xilite è un liquido incoloro, di odore etereo, grato, di sapore abbruciante; brucia con fiamma luminosa, bolle a 61°,5 e possiede una densità di 0,816. Si mescola in tutte le proporzioni coll'acqua, l'alcool e l'etere. La densità del suo vapore è 2,177 L'analisi v'ha trovato C=58,3, I=10,2, O=31,6, da cui si deduce la formola

$C^{12}H^{10}O^{5}$

Quando si fa reagire della potassa caustica su della Xilite anidra, giunge un momento in cui tutto il liquido si riempie di laminette bianche, dotate di splendore argentino. Esse costituiscono un composto salino, il cui principio elettro negativo consiste in un nuovo acido detto

**Acido xilitico** la cui composizione è espressa da $C^{16}H^{15}O^{7}$. Il composto in questione è dunque un xilitato di potassa ($KO,C^{16}H^{15}O^{7}$)

La formazione dell'acido Xilitico sembra nascere dal concorso di due equivalenti di di xilite con tre equivalenti di acqua forniti dall'idrato di potassa. In tal caso, oltre un equiv. d'acido xilitico, si formano ancora tre equivalenti d'idrato d'ossido di metile. Infatti

| | | | |
|---|---|---|---|
| 3 eq. d'id. d'ossido di metile. | $C^{6}H^{18}O^{6}$ | $C^{24}H^{24}O^{16}$ | 2eq. di Xilite |
| ac. xilitico. | $C^{16}H^{15}O^{7}$ | $H^{3}O^{3}$ | 3 eq. d'acq. |
| | $C^{24}H^{37}O_{1}^{5}$ | $C^{24}H^{37}O_{1}^{5}$ | |

L'*Olio di xilite* e la *Resina di xilite* sono due prodotti dell'azione di un'eccesso d'idrato di potassa sulla xilite.

La composizione del primo e espressa dalla formola $C^{12}H^{8}O$, quella del secondo dalla formola $C^{24}H^{16}O^{5}$.

**Mesite di Reichembach**

Col nome di Mesite, Reichembach distingue l'acetato d'ossido di metile, che si riscontra fra i prodotti più volatili del catrame di legno. Berzelius ha trovato lo stesso composto nello spirito pirolegnoso del commercio, e si ottiene, secondo questo chimico, con facilità ed in abbondanza quando si rettifica lo spirito pirolegnoso a bagno maria, e che si saturano con del cloruro di calcio i prodotti volatili che sono i primi a passare: la Mesite si separa allora allo stato di un liquido limpido ed etereo.

La Mesite di Reichembach bolle a 62°, possiede una densità di 0,805 a 15°, e si mescola con tre parti d'acqua. Le esperienze di Berzelius dimostrano che la Mesite consiste quasi intieramente in acetato d'ossido di metile.

Infatti l'idrato di calce la decompone in acetato di calce e idrato d'ossido di metile. Questa reazione ci avverte, che non potremo mai riscontrare la Mesite in que-

Digitized by Google

gli spiriti pirolegnosi che provengono da fabbriche dove si usa di rettificarli su della calce.

**II. Prodotti della distillazione delle Legna, insolubili nell' acqua, e contenuti nel catrame.**

**Creosoto.** $C^7H^4O^1/_2$.—Questo corpo si forma nella distillazione secca del legno e della maggior parte delle sostanze vegetabili, ed è accompagnato da altre sostanze, come la paraffina, l'eupione, il picamaro, la naftalina, l'acido acetico, l'acqua, ec. ec.

È a questo principio che il fumo delle legna deve la sua proprietà d'irritare gli occhi; e l'aceto bruto delle legna, e l'acqua di catrame devono quella di preservare le sostanze animali dalla putrefazione.

Recheimbach è stato il primo che ha isolato questo principio e che gli ha dato il nome di Creosoto. Questo nome deriva dai vocaboli greci κρεας (carne) e σωζω (conservo)

Il Creosoto si ottiene ordinariamente dal catrame delle legna di faggio, distillando fino a consistenza di pece. Si ottengono allora tre strati liquidi, dai quali si separa con precauzione l' inferiore. Nel caso che i liquidi si fossero mescolati, si rettificano dolcemente, e si pone da parte il prodotto, fin che galleggia sull'acqua (questo prodotto contiene molto eupione); poi si distilla più rapidamente fino all'apparizione dei vapori bianchi di paraffina. Allora si cessa la distillazione, e l'olio che rimane nella storta è trattato con carbonato di potassa fintanto che dura l'effervescenza, e quindi rettificato con precauzione. Il prodotto più pesante dell'acqua è trattato a più riprese con acqua acidulata con acido fosforico, quindi con potassa caustica e con acido solforico. Infine si rettifica di nuovo, e si ripetono queste operazioni finchè l'olio non si colora più all'aria e che non passa limpido ad un alta temperatura.

Il Creosoto può anche essere estratto dall'aceto bruto delle legna, ma il prodotto è più abbondante facendo uso del catrame. Questo ne contiene il 20 o il 25 per cento, mentre l'aceto bruto non ne contiene che l'undici o il dodici per cento.

Il catrame del carbon fossile, e quello anche della distillazione delle sostanze animali, somministrano il creosoto con un processo simile a quello che abbiamo descritto.

Il Creosoto costituisce un liquido incoloro, trasparente, oleoso ed assai fluido, della densità di 1,037 e di un fortissimo potere refrangente. Non è conduttore della elettricità, è alquanto grasso al tatto, produce sulla carta delle macchie untuose, poco persistenti come quelle degli olj volatili. Ha un odore penetrantissimo, spiacevole e persistente, ma non fetido. Il suo sapore è acre ed abbruciante; applicato sulla lingua vi produce una macchia bianca. Esercita un'azione corrosiva sui tessuti organici, e preso internamente agisce come un violento veleno. Non ha azione nè acida nè alcalina sui colori vegetabili. È volatile all'ordinaria temperatura, e bolle a 203° distillando inalterato. Per mezzo di un lucignolo brucia con fiamma chiara e fuliginosa; solo non s' infiamma che con difficoltà. Non si congela a —27. L'acido nitrico agisce su di esso con violenza e lo resinifica; l'acido solforico concentrato lo annerisce sviluppando dei vapori di acido solforoso. Il cloro ed il bromo reagiscono su di esso con energia.

Il potassio lo decompone con effervescenza e con formazione di potassa.

Il Creosoto forma coll'acqua, all'ordinaria temperatura, due combinazioni differenti: l'una è una soluzione di 1,25 p. di creosoto in 100 p. d' acqua, l'altra è una soluzione di 10 parti d'acqua in 100 di creosoto.

L'acido acetico sembra essere il miglior dissolvente del creosoto. Questi due liquidi si mescolano in ogni proporzione.

Il Creosoto forma a freddo due composti colla potassa: l'uno è anidro, liquido e di consistenza oleosa; l'altro idrato, e cristallizza in lamine bianche perlacee.

Sono ambedue decomponibili dagli acidi, anche dall'acido carbonico.

Il Creosoto è solubilissimo nell' alcool, nell'etere, nella nafta, nell' etere acetico e nel solfuro di carbono. È rimarchevole la proprietà che possiede di sciogliere la maggior parte delle sostanze organiche coloranti, come la cocciniglia, il sangue di drago, il tornasole, la robbia, lo zafferano, e coll'ajuto del calore anche l'indaco.

Il Creosoto possiede la facoltà di coagulare l'albumina; perciò è impiegato con suc-

cesso come emostatico. La sua soluzione acquosa preserva dalla putrefazione le sostanze animali e le vegetabili, ma gli animali e le piante viventi vi periscono.

**Picamaro.** Pix amarus. Questo corpo, scoperto parimente da Reichembach, accompagna il creosoto nella distillazione del catrame. Si ottiene mescolando il prodotto bruto della distillazione con otto parti di un lissivio di potassa di 1,15, e riducendolo a maggior densità con diverse successive distillazioni. Dopo alcuni giorni si vedono formare nel liquido dei cristalli di picamarato di potassa, mentre il creosoto resta disciolto. Si separano allora questi cristalli, e si decompongono per mezzo di un acido; quindi si purifica colla distillazione il Picamaro posto in libertà.

È un liquido incoloro, della consistenza di un olio viscoso, della densità di 1,19; è grasso al tatto e possiede un debole odore; il suo sapore è abbruciante ed amarissimo. All'ordinaria temperatura non si volatilizza sensibilmente. Bollito con del minio annerisce, a differenza del creosoto che rimane inalterato. Bolle a 270°. È poco solubile nell'acqua, non ha alcuna reazione sui colori vegetabili. Si scioglie in tutte le proporzioni nell'alcool, nell'etere, nello spirito pirolegnoso e nella nafta. È insolubile nell'eupione. Forma cogli alcali e le terre alcaline dei composti cristallini, nei quali queste basi non sono neutralizzate.

**Paraffina** La Paraffina è un particolare carburo d'idrogeno scoperto da Reichembach fra i prodotti della distillazione di molte sostanze organiche, specialmente di natura grassa, resinosa o cerosa, e fra quelli del catrame delle legna. Esiste ancora nella fuliggine.

La Paraffina ha la stessa composizione in centesimi del gas olefico.

Si ottiene distillando con precauzione, e fino a secchezza, il catrame del legno.

Il prodotto consiste in due olj, l'uno pesante e l'altro leggiero. Si raccoglie il primo, e si sottopone ad una nuova distillazione. Al prodotto oleoso, nel quale veggonsi già formate alcune laminette di paraffina, si mescola dell'alcool ordinario, che lo intorbida e ne separa tutta questa sostanza.

Per depurarla, si pone in digestione nell'acido solforico concentrato, poi si lava, si scioglie nell' alcool, e se ne fanno fondere i cristalli nell'acqua bollente.

La cera somministra colla distillazione secca una sostanza butirrosa, che trattata cogli alcali, coll'acqua, coll'alcool ec ec. fornisce della Paraffina pura.

La Paraffina è una sostanza incolora e trasparente, che cristallizza in aghi o in laminette. È dolce al tatto, simile nell'aspetto all' acido stearico. È inodora ed insipida. Si fonde a 44°, e distilla ad un calore più alto. La sua densità è eguale a o, 870. Un incignolo di cotone impregnato di Paraffina, brucia senza fumo nè odore come una candela.

Sotto il rapporto chimico, la Paraffina è rimarchevole per la sua indifferenza verso gli altri corpi. Reichembach le ha dato il nome di Paraffina (parum affinis), allindendo a questa sua proprietà. Essa non è decomposta nè dal cloro, nè dagli alcali o dagli acidi. È solubilissima nell'etere e nell' olio di trementina. L' alcool bollente ne scioglie solo il 3,4 p/°, del suo peso.

**Eupione.** — $C^6H^6$ = È stato scoperto da Reichembach fra i prodotti della distillazione del catrame delle legna. Il catrame animale, che proviene dalla distillazione delle sostanze cornee, delle ossa, ed anche delle carni, somministra questo prodotto in maggiore abbondanza. È contenuto insieme alla paraffina nel prodotto oleoso che passa in ultimo nella distillazione del catrame. Per ottenerlo, si mescola questo prodotto con acido solforico concentrato, e si agita il miscuglio. Col riposo si separa un'olio sottile, trasparente, giallo chiaro, che tiene disciolto l'eupione e della paraffina, e viene a galleggiare sul resto del liquido, che ha preso un color rosso intenso. Si decanta lo strato galleggiante, si tratta di nuovo con un egual peso di acido solforico, e se ne distillano i 3/4.

Il prodotto della distillazione dev'essere trattato con nuovo acido solforico (la metà in peso), quindi distillato, ed il prodotto lavato con un lissivio di potassa e distillato sull'acqua pura.

Il liquido che distilla, disseccato nel vuoto, consiste in Eupione, che tiene disciolto della paraffina. Questa sostanza si separa per mezzo dell'alcool, e si libera quindi l'Eupione dall'alcool per mezzo di una conveniente evaporazione. I succes-

sivi trattamenti coll'acido solforico hanno per iscopo di distruggere l'olio che accompagna l'eupione e la paraffina, e a questo effetto giova convalidare l'azione per mezzo di un poco d'acido azotico.

L'Eupione è un liquido incoloro limpidissimo, inodoro, della densità di o, 655; non si solidifica a—20° C, bolle a 169.° C, e distilla senza alterarsi. Brucia facilmente per mezzo di un lucignolo, e la sua fiamma è molto splendida e non spande alcun fumo. L'Eupione è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool; non è alterato dal potassio, nè dal cloro o dall'iodio, ma scioglie questi due ultimi corpi.

Gli alcali e gli acidi non l'attaccano.

**Pittagallo.** — Il Pittagallo è una bella sostanza coloranie, scoperta da Reichembach nell'olio di catrame.

L'olio di catrame quando è privo di acidi prende un bel colore azzurro coll'aggiunta dell'acqua di barite. Coll'evaporazione, somministra il Pittagallo sotto la forma di una massa più cupa, solida e friabile come l'indaco, inodora, insipida e fissa. Il Pittagallo è insolubile nell'acqua, ma vi si mantiene in uno stato di divisione tale, che il liquido è capace di traversare un filtro senza scolorirsi. Il Pittagallo si scioglie nell'acido acetico, e la soluzione è di un bel color roseo, ma ritorna azzurra coll'aggiunta di un'eccesso di alcali. È pure solubile nell'alcool, nell'etere e nell'eupione. Non è alterato dall'aria nè dalla luce,

L'acetato di piombo, il cloruro di stagno, il solfato ammoniacale di rame, e lo acetato d'allumina lo precipitano colorito di violetto.

Oltre i corpi descritti, sono state trovate altre sostanze fra i prodotti della distillazione del catrame delle legna, ma queste sono assai meno importanti, e ci limiteremo a rammentarle. Sono il *Capnomore*, il *Cedrirete*, il *Crisene* ed il *Pirene*.

## *Prodotti della distillazione secca delle Ligniti.*

Fra i prodotti della distillazione secca delle ligniti è specialmente rimarchevole una sostanza butirrosa ed empireumatica, che deve la sua origine ad un corpo che partecipa della natura delle resine e della cera fossile, esistente in quantità variabile nelle ligniti. (Da 18 chilogrammi di lignite, Bley ha estratto per mezzo dell'alcool 180 grammi di questa sostanza.) I prodotti che l'accompagnano sono il creosoto e la paraffina. Il liquido acquoso che passa nella distillazione delle ligniti contiene del solfato, dell'acetato e dell'idroclorato di ammoniaca.

## *Prodotti della distillazione secca della Torba.*

Non è anche stata pubblicata nessuna completa ricerca su questi prodotti, ma certamente non tarderà a comparirne alcuna.

Durante il mio soggiorno a Parigi, un giovine chimico inglese, M. Reace, si occupava di questo soggetto nel laboratorio di Pelouze, ove sono stato testimone di molte sue esperienze.

I prodotti più rimarchevoli e più abbondanti della distillazione della torba sono certamente la paraffina e l'ammoniaca, e fanno sperare che nei paesi ove abbonda la torba, la sua distillazione potrà formare l'oggetto di un'industria molto proficua. Sembra di fatto che i sali ammoniacali che ottengonsi con questo mezzo sieno in quantità così grande da potersi vantaggiosamente impiegare negli usi dell'agricoltura.

## *Prodotti della distillazione secca del Carbon fossile.*

Il carbon fossile sottoposto alla distillazione secca somministra in principio dei gas infiammabili composti di un miscuglio di gas delle paludi, di gas olefico, d'idrogeno solforato e idrogeno. Le proporzioni di questi gas variano colla temperatura, giacchè il gas olefico si decompone ad un' alto grado di calore in carbone e gas delle paludi, e questo a sua volta si decompone in carbone e idrogeno. Lo zolfo, che proviene dalle piriti che il carbon fossile contiene costantemente, decompone pure i gas carburati in carbone e idrogeno solforato.

Digitized by Google

Il catrame che resta nelle fabbriche dei gas, come residuo della distillazione del carbon fossile, contiene molto carbonato d'ammoniaca e varj prodotti importanti che saranno da noi successivamente esaminati.

**Naftalina.** = $C^{20}H^{8}$. — Questo corpo è stato scoperto da Garden nel catrame del carbon fossile.

Secondo Reichembach, si forma ogni qualvolta si opera la distillazione di una sostanza organica ad una temperatura altissima, ovvero quando si fanno passare i prodotti di tali distillazioni attraverso dei tubi scaldati al rosso.

Secondo Dumas e Laurent invece tutti i catrami contengono la Naftalina disciolta negli olj empireumatici, e la somministrano quando questi vengono a distruggersi, sia per l'azione del calore, come per quella dell' ossigeno o del cloro.

Kidd ottiene la Naftalina facendo passare goccia a goccia del catrame di carbon fossile attraverso un cilindro scaldato al rosso.

Laurent la prepara nel modo seguente. Fa bollire all'aria del catrame fino a secchezza, quindi lo distilla in una storta munita di un tubo di rame comunicante con un recipiente di vetro.

La prima porzione dell'olio che distilla ha un color giallo, che diviene più cupo all'aria; e somministra molta Naftalina cristallizzata raffreddandola a —10° o a —12°.

Si purifica la Naftalina così ottenuta, facendola cristallizzare due volte nell' alcool, avendo cura di premere ciascuna volta i cristalli fra della tela.

Facendo passare per varj giorni del cloro attraverso i primi prodotti oleosi della distillazione del catrame di carbon fossile, si forma molto acido cloridrico, ed il liquido diviene sempre più bruno. Allora si agita il liquido con dell'acqua, che scioglie l'acido formatosi, e si distilla l'olio che se ne è separato. Raffreddato a —10 quest'olio somministra una quantità notevole di Naftalina. Questo metodo è preferibile al primo, per la maggiore abbondanza del prodotto.

L'azione del cloro consiste nel distruggere gli olj empireumatici nei quali la naftalina sta disciolta.

La Naftalina cristallizza in lamine trasparenti, ha un'odor forte empireumatico ma non ingrato; il suo sapore è abbruciante, aromatico. È più pesante dell'acqua, insolubile in questo liquido, fusibile a 79°, bolle a 212°. È capace di sublimarsi in belle tavole cristalline. La densità de' suoi vapori è eguale a 4,528. Quando si scalda all'aria aperta brucia con fiamma bianca fuliginosa.

La Naftalina è solubilissima nell'alcool e nell'etere, e si separa allo stato cristallino da queste soluzioni quando vi si aggiunge dell'acqua. Non ha alcuna reazione nè acida nè alcalina; si combina al cloro ed al bromo. L'acido nitrico e l'acido solforico la decompongono somministrando dei prodotti particolari. Gli acidi cloridrico, acetico ed ossalico la sciolgono in piccola quantità colorandosi di rosso.

## *Prodotti dell'azione del cloro e del bromo sulla Naftalina.*

Il cloro si combina in due proporzioni diverse colla naftalina, e forma un cloruro ed un sotto-cloruro di naftalina.

Il **Sotto cloruro.** = $C^{20}H^{8}Cl^{2}$, si forma quando si fa assorbire il cloro alla naftalina all' ordinaria temperatura. È un olio giallo, più pesante dell'acqua ed insolubile in questo liquido.

Il **Cloruro.** = $C^{20}H^{8}Cl^{4}$, si ottiene saturando la naftalina di cloro gassoso alla temperatura di 160° C. Esso si deposita dalla sua soluzione nell'etere sotto la forma di tavole romboidali e non si fonde che a 160° C. Col raffreddamento si rappiglia in massa cristallina.

**Clonaftase.** = $C^{20}H^{7}Cl$. — Questo composto si ottiene facendo bollire del sotto-cloruro di naftalina con una soluzione alcoolica di potassa. Coll' aggiunta di una certa quantità di acqua si deposita un olio che si purifica per mezzo della distillazione. È questo il Clonaftase.

**Clonaftese.** = $C^{20}H^{6}Cl^{2}$. — Si ottiene decomponendo il cloruro di naftalina con una soluzione alcoolica di potassa.

Nella reazione si separano due equiv. d'acido cloridrico. Cristallizza nell' alcool

Digitized by Google

in prismi romboidali, è insipido, inodoro e fusibile a 44°.

**Cloridrato di clonaftose.** = $C^{20}H^4Ch^4,H^2Ch^2$. — Questo composto resulta dall' azione del cloro gassoso sul composto precedente all'ordinaria temperatura. Somiglia molto al cloro-naftalese. Si fonde a 41°C. Si può sublimare senza che soffra alcun cambiamento.

**Clonaftise.** = $C^{20}H^5Ch^3$. — Si forma facendo reagire il cloro gassoso sul cloruro di naftalina. Quest' azione si determina sia coll' azione della luce diretta del sole, sia per mezzo del calore; ed allora è necessario distillare l' olio che si forma. Il cloro-naftalise cristallizza nello etere in prismi striati, incolori, inodori, molli come la cera gialla e fusibili a 73C.

**Clonaftalase.** = $C^{20}H^2Ch^6$. — Questo composto si ottiene facendo passare una corrente di gas cloro sul clonaftise, ad un' altissima temperatura e per lungo tempo. Se fosse mescolato a del Clonaftalise, si separa facilmente per mezzo dell' etere, nel quale quest'ultimo prodotto è insolubile.

Il Clonaftalase cristallizza in prismi a sei facce; è molle come la cera, e si lascia piegare senza rompersi. È poco solubile nell' alcool, ma solubilissimo nello etere e nella nafta. È volatile senza decomposizione, ed inalterabile colla potassa.

**Clonaftalise.** = $C^{20}Ch^5$. — Si prepara facendo passare del cloro sul clonaftise fuso. Verso la fine dell' operazione s' innalza la temperatura, e si espone l'apparecchio ai raggi solari. Il prodotto che si ottiene è un miscuglio di clonaftalase e di Clonaftalise. Per separare quest'ultimo, si scioglie il miscuglio nella nafta bollente. Siccome il Clonaftalise è meno solubile del clonaftalase, col raffreddamento del liquido è il primo a depositarsi. Si decanta allora la soluzione di nafta, e vi si versa dell' etere. Col riposo, il Clonaftalise si precipita misto a un poco di clonaftalase. Si tratta il precipitato con etere bollente, che scioglie il clonaftalase, e si scioglie il residuo nella nafta bollente. Col raffreddamento il Clonaftalise cristallizza.

Il Clonaftalise si presenta sotto la forma di aghi leggiermente coloriti di giallo chiaro e fragilissimi. È volatile senza decomposizione ed inattaccabile dalla potassa.

Dei prodotti che il cloro forma reagendo sulla naftalina, i primi due possono riguardarsi come combinazioni del cloro con questa sostanza. Infatti

$C^{20}H^6Ch^2$=Sottocloruro di Naftalina
$C^{20}H^6Ch^4$=Cloruro di Naftalina

Gli altri cinque provengono dalla sostituzione, in varj gradi, del cloro all' idrogeno della naftalina e de' suoi cloruri.

Laurent, a cui si deve la cognizione di questi corpi, li considera tutti come derivati per sostituzione della naftalina.

Il protocloruro di naftalina $C^{22}H^8Ch^2$ lo considera come l'idroclorato di un corpo particolare derivato dalla sostituzione di un'equivalente di cloro ad uno d'idrogeno della naftalina, e che egli chiama Clonaftase. Perciò, secondo Laurent.

$$C^{22}H^8Ch^2 = C^{20}H^7Cb + HCh.$$

Nella stessa teoria, gli altri composti clorurati di naftalina sono espressi dalle formole seguenti.

| | |
|---|---|
| Bicloruro di Naftalina | $C^{22}H^8Ch^4 = C^{20}H^6Ch^2 + H^2Ch^2$ |
| Clonaftese | $C^{20}H^6Ch^2 = C^{20}H^8Ch^2$ |
| Cloridrato di Naftalose | $C^{20}H^6Ch^2 = C^{20}H^4Ch^4 + H^2Ch^2$ |
| Clonaftise | $C^{20}H^5Ch^3 = C^{20}H^5Ch^3$ |
| Clonaftalase | $C^{20}H^2Ch^6 = C^{20}H^2Ch^6$ |
| Clonaftalise | $C^{20}Ch^5 = C^{20}Ch^5$ |

Il Bromo non si combina alla naftalina, ma vi agisce immediatamente per sostituzione.

Perciò, il primo prodotto della sua azione è il

**Bronaftase.** = $C^{22}H^7Br$. — Corrisponde al Clonaftase.

Si ottiene facendo agire il bromo sulla naftalina. Se se ne versa un eccesso, si forma del Bronaftese; se se ne versa trop-

po poco, resta della naftalina inattaccata, e siccome questi tre corpi hanno quasi la stessa solubilità nell' etere e nell' alcool è difficilissimo ottenere il Bronaftase puro.

È un olio incoloro, volatile senza decomposizione, ed inattaccabile da una soluzione alcoolica di potassa. Il cloro si combina al Bronaftase formando un sottocloruro ed un' olio particolare.

**Bronaftese.** = $C^{20}H^{6}Br^{2}$. — Si ottiene facilmente versando del bromo in eccesso sulla naftalina. In principio si forma del bronaftase liquido, che passando bentosto allo stato di Bronaftese diviene solido.

Per purificarlo si scioglie e si fa cristallizzare nell' alcool.

Allora si presenta sotto la forma di lunghi aghi. È solubilissimo nell' alcool e nell'etere. Entra in fusione a 59°. Col raffreddamento cristallizza in massa fibrosa.

È volatile senza decomposizione ed inalterabile colla potassa.

Il cloro ed il bromo vi si combinano in varie proporzioni.

**Bronaftise.** = $C^{20}H^{5}Br^{3}$. — Si ottiene scaldando il bromuro di bronaftese. Si sviluppa del bromo puro, e resta nella storta un miscuglio di Bronaftise e bronaftese, che si scioglie nell'etere e si abbandona all' evaporazione spontanea. Il primo a depositarsi è il Bronaftise, che forma nel fondo del vaso uno strato di cristalli aggruppati verticalmente. Il Bronaftese si deposita più tardi in piccoli aghi aggruppati in piccole sfere.

Il Bronaftise è incoloro, solubile nell'etere, pochissimo solubile nell'alcool. Si fonde verso 60.°

**Bronaftose** — $C^{20}H^{6}Br^{4}$.

Si forma nella distillazione del bromuro di bronaftese. Si sviluppano dei vapori di acido bromidrico, e nello stesso tempo distilla una sostanza bianca che è un miscuglio di due corpi diversi che si separano nel modo seguente. Si lava la massa con dell' etere, quindi s' introduce con una certa quantità di questo liquido in un tubo di vetro assai forte, che si chiude alla lampada, e si pone quindi in un bagno d' acqua che si scalda fino a 100. Dopo il raffreddamento si rompe il tubo e se ne estraggono due sostanze; l'una cristallizzata in piccoli prismi corti e splendenti, l'altra in aghi finissimi. Dopo la loro disseccazione, queste due sostanze possono essere separate, scegliendole diligentemente con una pinzetta sopra un foglio di carta. Il Bronaftose è la sostanza cristallizzata in prismi. È pochissimo solubile nell' alcool e nell' etere. Distilla inalterato. La potassa non ha azione su di esso. Il bromuro di bronaftese lo produce perdendo due equiv. d' acido bromidrico.

## *Prodotti dell' azione dell' acido solforico concentrato sulla Naftalina.*

La Naftalina coll' ajuto del calore si scioglie nell' acido solforico concentrato formando un liquido siropposo, che lasciato all'aria ne attira l'umidità e si rappiglia in una massa solida di color violetto sporco. Se si abbandona questa massa su di un mattone secco, sotto una campana asciutta, essa diviene bianco grigiastra, e si dissecca. Si compone di pagliette micacee, solubilissime nell' acqua e nell' alcool, le quali sono costituite da due acidi diversi, cioè l' acido *Iposolfonaftalico* e l'acido *Iposolfonaftico*.

Per separarli, se ne scioglie il miscuglio nell'acqua, e si satura la soluzione con del carbonato di piombo. Si ottiene così del solfato di piombo insolubile, e nel liquido restano disciolti l' *Iposolfonaftalato* e *l'Iposolfonaftato di piombo*.

Si evapora a cristallizzazione, e si separano i due sali coll' alcool. L'Iposolfonaftalato di piombo è solubile nell' alcool bollente e vi cristallizza; l'altro non vi si scioglie che in piccolissima quantità. Decomponendo i due sali di piombo con una corrente di gas idrogeno solforato, si ottengono i due acidi in questione, allo stato idrato.

La composizione dell'

**Acido iposolfonaftalico** nel suo sale di barite, è espressa da $C^{20}H^{8}S^{2}O^{5}$, e quella dello

**Acido iposolfonaftico** nello stesso sale è espressa da

$$C^{11}H^{4}\ {}^{1}/_{2}O,S^{2}O^{5}.$$

Digitized by Google

### *Prodotti dell'azione dell'acido solforico anidro sulla Naftalina.*

Quando si dirigono i vapori dell' acido solforico anidro in un vaso contenente della naftalina fusa, questo corpo assorbendoli si converte in un liquido siropposo di un bel color rosso.

Quando la naftalina è in eccesso, si produce della solfonaftalina e del solfonaftalide; mentre quando è in eccesso l' acido solforico, si ottiene dell'acido iposolfoglutinico ed una piccola quantità de'due corpi precedenti.

**Acido iposolfo-glutinico.** — Quando si mescola con dell'acqua la combinazione satura di naftalina e d' acido solforico anidro, che si neutralizza il liquido con del carbonato di soda, e si evapora il prodotto, si separa dell'Iposolfoglutinato di soda sotto forma di una massa glutinosa. Da questo sale si separano colla cristallizzazione il solfato ed il carbonato di soda; quindi si decompone l' acqua madre in cui è rimasto sciolto l'Iposolfoglutinato di soda con un eccesso d' acido cloridrico concentrato. L'acido Iposolfoglutinico si precipita sotto la forma di un corpo viscoso, simile alla trementina. I suoi sali sono incristallizzabili.

**Solfonaftalina e Solfonaftalide.** = Quando si scioglie nell' acqua il prodotto dell'azione dell'acido solforico anidro sopra un eccesso di naftalina, resta allo stato insolubile un miscuglio di questi due composti con della naftalina inattaccata. Questa può essere separata, mantenendo il miscuglio in ebullizione nell'acqua, fino alla disparizione di ogni odore. La Solfonaftalina e il Solfonaftalide restano allora allo stato di una massa untuosa, che si concreta col raffreddamento. Si separano per mezzo dell'alcool acquoso, in cui la Solfonaftalina è solubilissima, mentre il Solfonaftide non vi si scioglie.

Berzelius ha analizzato i due composti, ed ha stabilito le seguenti formole

Solfonaftalina. $=C^{20}H^{8}SO^{2}$.
Solfonaftide. $=C^{24}H^{10}SO^{3}$.

### *Prodotti della decomposizione della Naftalina coll'acido nitrico.*

Laurent, facendo agire l' acido nitrico sulla naftalina, ha dato origine a varj prodotti, la natura dei quali cambia a seconda della concentrazione dell' acido e della durata dell'azione.

**Nitronaftalase.** $= C^{20}H^{7},AzO^{4}$. — L'acido nitrico non ha azione a freddo sulla naftalina, ma fatto bollire su questa sostanza vi agisce sviluppando dei vapori rossi, e dopo un certo tempo si riunisce alla superficie del liquido uno strato oleoso che col raffreddamento si solidifica molto lentamente, formando una massa cristallina composta di grandi aghi gialli. Essa consiste in due prodotti solubilissimi nell'alcool e nell' etere; uno dei quali è il nitronaftalase, l'altro è un'olio particolare da cui si purifica spremendola fra della carta sugante, e quindi con delle ripetute cristallizzazioni nell'alcool.

Il Nitronaftalase cristallizza in lunghi prismi a quattro facce, terminati da delle piramidi molto acute; è di color giallo di zolfo, si fonde a 43°, e può essere sublimato scaldandolo con precauzione; quando invece si scalda bruscamente s' infiamma e brucia con fiamma rossa fuliginosa.

**Nitronaftalese.** $=C^{20}H^{6},Az^{2}O^{8}$. — Il Nitronaftalese si ottiene facendo lungamente bollire della naftalina nell' acido nitrico, ma questo processo è troppo lungo ed è preferibile di far bollire il nitronaftalase già preparato, nell'acido nitrico.

Si evapora rapidamente il miscuglio in un pallone di vetro, e quando l' acido e lo strato oleoso formatisi hanno presso a poco lo stesso volume e cominciano a confondersi, ritirando il pallone dal fuoco, il liquido si rappiglia tutto in massa col raffreddamento.

La sostanza solida è allora del Nitronaftalese, che si purifica lavandolo con acqua calda e quindi con alcool caldo, essendo esso quasi completamente insolubile in questi due veicoli. Ottenuto con questo processo ha l' apparenza di una polvere gialla, leggiera, composta di molti a

ghi microscopici. È neutra, insolubile nell'acqua, pochissimo nell' alcool bollente, assai più nell'etere. Si fonde a 184°.

Scaldata più forte, quando è in piccola quantità, si sublima in aghi senza decomporsi; ma se è in quantità considerevole, si decompone, producendo un abbondante sviluppo di gas.

**Naftalase.** = $C^{10}H^{7}O$. — Scaldando del nitronaftalase con otto o dieci volte il suo peso di calce leggiermente bagnata, in una piccola storta riempita fino al collo, si sviluppa un' olio bruno che contiene molta naftalina, dell'ammoniaca, del nitronaftalase non decomposto, e si condensa nel collo della storta un' olio denso, che si solidifica col raffreddamento. La calce è annerita da un deposito di carbone. Conviene che il riscaldamento proceda molto lentamente, altrimenti la massa prende fuoco. Terminata la distillazione, si raccoglie la sostanza condensata nel collo della storta, si lava con etere, che scioglie le sostanze estranee, si disseccа, e si distilla.

Il prodotto consiste in Naftalase. Questa sostanza è gialla, insolubile nell' acqua e nell'alcool, appena solubile nell'etere. Si fonde al di sopra di 250°, e si sublima in lunghi aghi gialli.

**Nitronaftalise.** = $C^{20}H^{5},Az^{3}O^{6}$. —Laurent e Marignac danno questo nome ad un nuovo corpo, che ottiensi prolungando l'azione dell'acido nitrico bollente sulla naftalina per lo spazio di uno o due giorni. Col raffreddamento si depositano dei cristalli che sono un miscuglio di nitronaftalase, nitronaftalese e nitronaftalise. Si separa il primo per mezzo dell'etere; quindi si fa bollire il residuo con dell'alcool, in modo da sciogliere la maggior parte. Col raffreddamento e colla lenta evaporazione si ottengono delle lamine romboidali allungate, miste a degli aghi finissimi, da cui si separano dopo il disseccamento, per mezzo di una pinzetta. Esse consistono in Nitronaftalise. Sono leggiermente colorite di giallo, sono inodore, insolubili nell'acqua, nell'alcool freddo e nell'etere bollente.

**Nitronaftale.** =$C^{19}H^{5}Az^{5}O^{11}$. — Tutti i composti precedenti fatti bollire per varj giorni nell'acido nitrico, si convertono infine in questo corpo. Esso cristallizza in aghi trasparenti; e di tutti i composti azotati della naftalina è il meno solubile nell' alcool e nell' etere bollenti.

### *Prodotti dell' azione della potassa sui composti azotati della Naftalina.*

**Acido Nitronaftalesico.** = $C^{16}H^{4}\,{}^{1}/_{2}O^{4}Az^{1}\,{}^{1}/_{2}$. — Facendo bollire del nitronaftalese con una soluzione alcoolica di potassa, il liquido divien bruno; accade un leggiero sviluppo di ammoniaca, e il nitronaftalese è quasi intieramente disciolto e trasformato in acido Nitronaftalesico. Si allunga il liquido con dell'acqua, e si filtra per separare una sostanza bruna ed un poco di nitronaftalese inattaccato. Si porta all' ebullizione la soluzione acquosa di nitronaftalesato di potassa, e si decompone per mezzo d'acido nitrico. Si forma tosto un precipitato nero, che si getta su di un filtro, e si lava lungo tempo con acqua bollente e quindi con un po' d' etere.

Quest'acido allo stato secco è nero, insipido, insolubile nell'alcool e nell'etere. I suoi sali alcalini sono bruni solubili ed incristallizzabili.

**Acido Nitronaftalisico.** Quest' acido è perfettamente analogo al precedente, ed ottiensi nello stesso modo, facendo bollire del nitronaftalise in una soluzione alcoolica di potassa. La sua composizione non è stata ben determinata.

### *Prodotti dell'azione dell'acido nitrico sui composti clorurati di Naftalina.*

Marignac ha ottenuto un liquido volatile di una costituzione semplicissima

$$CChAzO^{4},$$

trattando il cloruro di naftalina, o cloridrato di cloronaftase, con un eccesso di acido nitrico.

Questo liquido, si quale egli non ha

dato alcun nome, è perfettamente incoloro, trasparente, della densità di 1,685, neutro alla carta reattiva, di un odore eccessivamente irritante, che provoca le lacrime come quello del cloruro di cianogeno. Si scioglie facilmente nell'alcool e nell'etere; gli acidi cloridrico e nitrico ne sciolgono una piccolissima quantità. Il suo punto d'ebullizione non è molto al di sopra di 100°. La soluzione acquosa di potassa non reagisce su di esso, ma la soluzione alcoolica di quest'alcali lo scioglie, e dopo qualche tempo deposita un sale di potassa cristallizzato, che al calore si decompone con esplosione.

**Acido Naftalico o Ftalico** — Quando si prepara il liquido volatile di Marignac, resta nella storta un liquido acido, che colla evaporazione somministra una crosta bianca, la quale lavata con acqua fredda e fatta cristallizzare a più riprese nell'acqua bollente, costituisce l'acido Naftalico puro.

I resultati delle analisi che Marignac e Laurent hanno fatto di questo corpo non sono d'accordo. Il primo di questi due chimici v'ha trovato dell'azoto con del carbonio e dell'idrogeno nella proporzione di $C^8H^5$; l'altro gli assegna la formola

$$C^8H^3O^4,HO$$

**Paranaftalina.** $C^{20}H^{12}$. — Questo corpo, distinto anche col nome di *Antracene*, è stato scoperto da Dumas e Laurent fra i prodotti della distillazione del carbon fossile. Esso accompagna la naftalina nell'olio di catrame distillato, e si deposita col raffreddamento del liquido in grani cristallini e non in laminette. Si separa il deposito cristallino, si asciuga fra della carta sugante, e quindi si tratta con alcool che scioglie la naftalina e la sostanza oleosa rimasta aderente, e lascia invece la paranaftalina quasi interamente indisciolta. Si sottopone nuovamente la Paranaftalina a due o tre distillazioni, e si ottiene così allo stato puro.

La Paranaftalina è bianca, cristallina, meno lucida della naftalina, si fonde a 180° e bolle a 300°; si sublima in piccole laminette cristalline. È insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool bollente e nell'etere. Il suo miglior dissolvente è l'essenza di trementina, che la deposita in minuti cristalli. La Paranaftalina contiene il carbonio e l'idrogeno nelle stesse proporzioni della naftalina, ma la densità del suo vapore indica che tre volumi di naftalina non rappresentano che due volumi di Paranaftalina. La densità del suo vapore è di 6,732.

**Acido Carbolico o Fenico.**

Trattando l'olio di catrame con del latte di calce, Runge ha ottenuto un composto solubile nell'acqua, da cui gli acidi separano un corpo oleoso, capace di produrre delle combinazioni saline colle basi. Questo corpo è l'acido Carbolico. Laurent l'ha pure ottenuto trattando l'olio del catrame di carbon fossile con un lissivio di potassa.

L'acido Carbolico esiste specialmente in quella porzione dell'olio di catrame che bolle fra 150° e 200°. Ottenuto nel modo sopra indicato deve essere rettificato su cinque parti d'idrato di potassa. Sul principio della distillazione passa un miscuglio d'acqua e d'acido carbolico, ma verso la fine esso distilla allo stato puro. L'acido Carbolico così ottenuto è allo stato d'idrato, ha l'apparenza d'un olio incoloro, ed è dotato di un considerevole potere refrangente Non ha azione nè sulla carta di tornasole nè su quella di curcuma. Talvolta cristallizza, ma le condizioni necessarie alla sua cristallizzazione non sono anche state riconosciute. I suoi cristalli sono deliquescentissimi, e si fondono a 35°.

L'acido Carbolico ha un'odore molto simile a quello del creosoto; il suo sapore è caustico ed abbruciante. Applicato sulla pelle con un po' d'acqua la disorganizza rapidamente. Un lucignolo di cotone impregnato d'acido carbolico brucia con fiamma fuliginosa. Scioglie lo zolfo e l'iodio; il cloro ed il bromo lo decompongono producendo acido idroclorico e acido idrobromico. L'acido nitrico lo trasforma in acido nitropicrico. È solubilissimo nello alcool e nell'etere, poco solubile nell'acqua. La sua azione sopra un gran numero di sostanze organiche merita la nostra attenzione. Un fruttolo di legno di pino, impregnato d'acido carbolico, e quindi bagnato con acido nitrico di media concentrazione, prende un bel colore azzurro che passa tosto al bruno. L'acido Carbolico scioglie l'indaco formando una soluzione blù, che dopo un certo tempo si scolora. La colofonia vi si discioglie completamente; la copale vi si rammollisce e forma una

vernice; le parti vegetabili fresche vi si avvizziscono con una prontezza rimarchevole; la gelatina non vi si gonfia, ma diviene glutinosa; l'albumina è coagulata da una soluzione d'acido carbolico; infine le carni, le pelli e le membrane animali dopo aver subito l'azione di quest'acido vanno esenti dalla putrefazione.

**Carbolati o Fenati.** L'acido carbolico si combina facilmente agli ossidi metallici, formando dei sali solubili. I suoi sali alcalini sono sempre dotati di reazioni alcaline.

Il Carbolato di barite presenta la composizione seguente $BaO, C^{12}H^5O+2aq$.

## *Prodotti dell' azione del cloro e del bromo sull' acido Carbolico.*

Facendo agire del cloro sull'acido carbolico, un certo numero di equivalenti d' idrogeno di quest' acido sono rimpiazzati da altrettanti equivalenti di cloro. Si producono in tal modo due acidi, ai quali Laurent ha dato i nomi di *Clorofenesico* e *Clorofenisico*.

Nel primo, il cloro rimpiazza due equivalenti d' idrogeno, nel secondo ne rimpiazza tre

Acido Carbolico $=C^{12}H^6 O^2$
Acido Clorofenesico $=C^{12}H^4Ch^2O^2$
Acido Clorofenisico $=C^{12}H^3Ch^3O^2$

Nell' azione del bromo sull' acido carbolico, si produce dell'acido bromofenisico, che ha la seguente composizione— $—HO, C^{12}H^2Br^3O$.

## *Prodotti dell'azione dell'acido Nitrico sull' olio del catrame di Carbon fossile.*

Quando si tratta l' olio del catrame di carbon fossile con acido nitrico ordinario, si producono, secondo la durata della reazione, due prodotti di decomposizione, che derivano dall' acido carbolico, e che Laurent ha ottenuti direttamente coll' azione dell' acido nitrico su quest' acido. Essi sono due acidi energici, che contengono gli elementi dell'acido iponitrico, e sono capaci di produrre colle basi dei bellissimi sali.

**Acido nitrofenisico**— Quest' acido è identico all'acido nitropicrico, che si forma in circostanze simili coll' indaco, colla seta, colla salicina ec. ec.

**Acido nitrofenesico**— $—HO,C^{12}H^5Az^2O^9$—Si ottiene mescolando parti eguali d' acido carbolico e d' acido nitrico di 1,270. La massa si riscalda e fa effervescenza, producendo una massa rosso bruna, che sciolta nell' ammoniaca allungata e bollente somministra dopo la filtrazione ed il raffreddamento del nitrofenesato di ammoniaca impuro, che si purifica per mezzo di nuove cristallizzazioni. Allora si scioglie questo sale nell' acqua bollente, e vi si aggiunge dell'acido nitrico, che precipita l'acido nitrofenesico. Si purifica quest' ultimo per mezzo di ripetute cristallizzazioni nell'alcool bollente.

L'acido Nitrofenesico è giallo rossastro, inodoro e di sapore amaro. Cristallizza in prismi diritti a base rettangolare, ovvero in lamine sottili. Si fonde verso 104°. Riscaldato dolcemente in vaso chiuso, quando è in piccola quantità, distilla; ma se si scalda bruscamente detuona. Riscaldato all' aria aperta, brucia con fiamma rossa fuliginosa. È quasi insolubile nell'acqua fredda, è un poco più solubile nell' acqua bollente. L'etere e l' alcool lo sciolgono benissimo. L'acido solforico lo scioglie e lo decompone con violenza; l'acido nitrico bollente lo trasforma in acido nitropicrico.

L'Acido Nitrofenesico possiede la proprietà di colorire fortemente la pelle ed i peli in giallo persistente. I suoi sali sono gialli o arancioni, quasi tutti solubili e cristallizzabili. Fra questi, il nitrofenesato di ammoniaca è rimarchevole per la sua bellezza, poichè cristallizza in aghi finissimi, lunghi sovente un piede e mezzo, di color giallo, e dotati di un superbo splendore setaceo.

**Acidi Brunolico e Rosolico.** — Questi due acidi, secondo Runge, accompagnano l' acido carbolico nell' olio di catrame, e si separano misti a questo acido quando si decompone con un'acido

Digitized by Google

minerale il liquido alcalino ottenuto trattando l' olio di catrame con del latte di calce.

Quando si sottopone alla distillazione il miscuglio oleoso di questi tre acidi, non distilla che l'acido carbolico, e nella storta rimane un residuo bruno e glutinoso, che contiene gli altri due. Sciogliendo questo residuo nell'alcool, trattando la soluzione con del latte di calce, il brunolato di calce si precipita, ed il rosalato resta disciolto.

Il precipitato bruno di brunolato di calce trattato con acido cloridrico, lascia precipitare l'acido Brunolico sotto la forma di fiocchi bruni.

L'acido Rosolico si ottiene evaporando a consistenza siropposa la soluzione di rosolato di calce, separando i cristalli di questo sale, che si separano dopo alcuni giorni di riposo, sciogliendoli nell'acqua, e decomponendoli con acido acetico. L' acido Rosolico si separa sotto la forma di una resina aranciona.

## *Alcaloidi contenuti nell' olio del Catrame di Carbon fossile.*

Quando si distilla in grande il catrame bruto di carbon fossile, che proviene dalle fabbriche del gas, gli olj che distillano i primi sono più leggieri dell'acqua; quelli che passano inseguito sono di essa più pesanti; gli ultimi si solidificano prontamente, a motivo della grande quantità di naftalina che contengono. La distillazione di questi prodotti è accompagnata da un continuo sviluppo di ammoniaca, che si scioglie in gran parte negli olj che distillano. Per separarli da questa base, vi si aggiunge un poco d' acido solforico, e si distillano di nuovo, avendo cura di frazionare i prodotti. È negli olj più pesanti che trovansi gli alcaloidi di cui si tratta. Agitando fortemente questi olj nell' acido cloridrico del commercio, gli alcaloidi vi si sciolgono, e gli olj insolubili vengono a galla. Per ottenerli allo stato libero, si decanta la soluzione cloridrica, e si agita con nuove quantità di olj pesanti, onde saturarla al più alto grado; poscia, dopo aver filtrato per tela la soluzione, si pone in un alambicco, e si distilla con del latte di calce.

I liquidi alcalini che distillano contengono sempre una certa quantità d' olio, che può separarsi aggiungendo al liquido dell' etere, il quale scioglie gli alcaloidi e l' olio al tempo stesso, quindi versando sul liquido etereo dell'acido idroclorico o dell' acido solforico allungati, che si combinano alle basi e restano disciolti nel liquido acquoso; mentre l' olio rimane in soluzione nell' etere. Si separa diligentemente con una pipetta il liquido etereo, ed alla soluzione acida degli alcaloidi si aggiunge una soluzione concentrata di potassa caustica. Questa decomposizione si opera in una lunga provetta; ed allora alla superficie del liquido si raduna uno strato oleoso composto dagli alcaloidi in questione.

Sono questi in numero di due, cioè il *Chianole* ed il *Leucole*.

Per la separazione di queste due basi, si pone a profitto una reazione osservata da Runge, che è una caratteristica del Chianole. Questo corpo infatti posto in contatto di una soluzione di cloruro di calce, (ipoclorito di calce) produce immediatamente, anche quando è in quantità piccolissima, un magnifico color violetto cupo.

Il Leucole non presenta questa reazione; perciò si sottopone alla distillazione l'olio separato, avendo cura di mutare di recipiente quando le goccie oleose che distillano non colorano più di violetto il cloruro di calce; e ciò avviene ordinariamente quando i quattro quinti circa dell'olio hanno distillato. L'ultimo quinto non si compone che di leucole.

La differenza di volatilità che esiste tra il chianole ed il leucole permette dunque di separarli. Tuttavia i prodotti medj non sono che un miscuglio dei due.

**Chianole.** = $C^{12}H^{7}Az$. — Quest'alcaloide ha la stessa composizione dell'anilina ottenuta da Fritzsche nella decomposizione dell'acido antranilico, e gode delle stesse proprietà.

Perciò questi due corpi devono essere considerati come identici.

Il Chianole ottenuto colla semplice distillazione, possiede un odore penetrantissimo e disgustoso, che deve a delle tracce di un corpo volatile particolare; ma quando si ottiene colla decomposizione del suo ossalato cristallizzato a più riprese nell'alcool, non possiede più quest'odore,

Digitized by Google

ma quello invece che è proprio all' anilina. Abbiamo già esaminato, parlando dell'anilina, la maggior parte dei composti salini che questa base forma cogli acidi. Runge ne ha ottenuti alcuni altri operando sul chianole. Sono questi

il *Bicloruro di Platino e di Chianole.* $C^{12}H^7Az,HCh,PtCh^2$,

il *Bicloruro di Mercurio e di Chianole.* $= C^{12}H^7Az,3(HgCh)$.

**Cloranile.** $= C^{12}Ch^4O^2$. — Si ottiene aggiungendo ad una soluzione alcoolica di Chianole dell' acido cloridrico concentrato, e gettando a piccole porzioni nel miscuglio bollente del clorato di potassa. Col raffreddamento del liquido, il Cloranile si deposita sotto forma di scaglie giallo dorate. Per ispiegare la formazione di questo corpo, basta paragonarne la formola a quella del chianole. Tutto il carbono di questo si ritrova nell'altro, ma una porzione del suo idrogeno è rimpiazzata dal cloro, e l'altra porzione è sparita, parte in combinazione coll'azoto sotto forma di ammoniaca, e parte formando dell' acqua coll'ossigeno somministrato dal clorato di potassa. Una porzione di quest'ossigeno è rimasta in combinazione.

**Leucole.** $= C^{18}H^8Az$. — Quest' alcaloide costituisce un'olio incoloro, di un odore che rammenta quello dell' essenza di mandorle amare. Il suo sapore è più abbruciante di quello del chianole. Non si solidifica a—20°. È molto meno volatile del chianole, e bolle a 239°.

Brucia con fiamma lucida e fuliginosa. Si resinifica all' aria. È più pesante del chianole, ed il suo peso specifico a 10°C è di 1,081. È solubile negli stessi dissolventi del chianole, ma lo è assai meno nell' acqua. La sua facoltà refrangente è molto più forte.

Differisce essenzialmente dal chianole, per la sua reazione sull' ipoclorito di calce.

Le sue combinazioni cogli acidi sono analoghe a quelle del chianole.

I suoi prodotti di decomposizione non sono anche stati bene studiati, ma l'acido nitrico, anche in quantità considerevole, a differenza del chianole, non lo trasforma in acido nitropicrico, ma sivvero in una sostanza resinosa.

## SEZIONE II.

### Principj Organizzabili Azotati.

Sono tutti solidi, neutri, incristallizzabili, decomponibili al fuoco, putrescibili, assimilabili ed in conseguenza nutritivi. Oltre il carbono, l' idrogeno, l' ossigeno e l'azoto, contengono tutti dello zolfo. Per l'azione del calore danno dei prodotti volatili e fetidi, contenenti dello zolfo e dell' ammoniaca. Molti di questi principj si riscontrano sia negli animali che nelle piante, ma alcuni sono proprj solamente agli uni o alle altre. Il loro studio è di sommo interesse per la Fisiologia.

Cominceremo a trattare di quelli che ci vengono offerti simultaneamente dai due regni. Sono questi l'*Albumina*, la *Fibrina* e la *Caseina*.

## Principj Immediati Organizzabili comuni ai due regni Organici.

**Albumina.** = L' Albumina si trova nel sangue, nel chiaro d' uovo, in tutti gli umori animali, e nel sugo di tutte le piante.

L'Albumina del sangue esiste disciolta nel siero di questo fluido animale, mista a dei sali di soda con eccesso di base. Il chiaro d'uovo consiste pure in albumina disciolta, mista a dei sali di soda basici, e contenuta in cellule sottili, larghe e trasparenti, le quali si separano sotto forma di pellicole sottili e trasparenti, quando si sbatte il chiaro d'uovo con molt'acqua e quindi si abbandona al riposo.

L' Albumina vegetabile esiste in tutti quei sughi, spremuti da piante fresche, che si coagulano per mezzo del calore; e v'è tenuta disciolta dalla potassa, dalla soda, o da dei sali a base di questi alcali.

Digitized by Google

Si trova anche in molti semi, e specialmente in quelli che contengono dell'olio, associata alla caseina. L'Albumina allo stato di soluzione concentrata ha la proprietà caratteristica di coagularsi col riscaldamento. Fra 63° e 65°, il liquido diviene opalino, ed a 73° il coagulo è completo. Il chiaro d'uovo cotto, non è che albumina coagulata per l'azione del calore. L'Albumina degli umori sierosi degli animali e dei sughi delle piante, si coagula nelle stesse circostanze sotto forma di fiocchi.

Quando le soluzioni d'albumina sono troppo diluite, la coagulazione di questa sostanza non accade che con'una lunga ebullizione del liquido, ed in conseguenza dell'evaporazione di una gran parte di esso. L'ebullizione trascina allora alla superficie del liquido l'albumina coagulata, sotto forma di schiuma. La formazione di questa specie di rete o di filtro mobile, che l'ebullizione trascina da tutti i lati della massa liquida, è messa sovente a profitto nella chiarificazione dei siroppi e di altri liquori.

L'Albumina coagulata è insolubile nell'acqua fredda; si scioglie in parte nell'acqua calda con una ebullizione prolungata. Racchiusa con dell'acqua in un tubo di vetro a grosse pareti e scaldata a 150°, si scioglie perfettamente, producendo una soluzione limpida che non si coagula col raffreddamento. L'Albumina disseccata ad una bassa temperatura o nel vuoto è giallastra, diafana, lucida, friabile, senza odore nè sapore; in contatto dell'acqua fredda ritorna al suo stato primitivo, trasformandosi in un liquido viscoso che non è più coagulabile ad un alta temperatura. Questo fatto prova che esistono due sorta di albumina, l'una solubile e l'altra insolubile, le quali sono probabilmente due modificazioni isomere dello stesso corpo.

L'alcool coagula l'albumina dell'uovo e del siero, ed il coagulo è nello stesso stato di quello prodotto dalla ebullizione. L'etere e l'olio di trementina producono lo stesso effetto, ma con più lentezza.

Il cloro precipita l'albumina sotto la forma d'un composto bianco, insolubile, contenente gli elementi dell'acido cloroso e della proteina.

Gli acidi in generale coagulano l'albumina, e fra questi l'acido fosforico monoidrato, l'acido nitrico e l'idroclorico occupano il primo posto. L'acido nitrico nel suo massimo di concentrazione precipita l'albumina in uno stato di notevole alterazione.

Mentre l'acido fosforico monoidrato produce un'abbondante precipitato nella soluzione d'albumina, l'acido triidrato non solo non ve ne forma alcuno, ma scioglie invece quello prodotto dall'acido metafosforico. L'acido solforico allungato forma coll'albumina un precipitato poco abbondante, il quale non si produce che dopo un certo tempo: se l'acido è concentrato, il coagulo che si forma è abbondante e dovuto all'innalzamento di temperatura cagionato dal miscuglio dell'acido solforico e dell'acqua dell'albumina.

L'acido cloridrico allungato forma pure un precipitato nelle soluzioni albuminose, ma questo reagente è assai meno sensibile dei precedenti. Concentrato e coll'ajuto di un leggiero calore, quest'acido scioglie l'albumina formando un liquido d'un bell'azzurro violaceo.

L'acido tannico e l'infusione di noci di galla precipitano l'albumina in fiocchi gialli bruni.

L'acido acetico non è capace di coagularla, ed anzi quando è in grande eccesso scioglie l'albumina coagulata.

Le basi agiscono sull'albumina in un modo variabile a seconda della temperatura e della loro concentrazione. Quando si pongono in contatto, all'ordinaria temperatura, una soluzione concentrata d'albumina ed una soluzione parimente concentrata di potassa o di soda, si forma una combinazione gelatinosa solubile nell'acqua. Scaldando il liquido, si sviluppa abbondantemente dell'ammoniaca, e si ottengono, allo stato di combinazione colla potassa, dei prodotti di natura acida che non sono stati sufficientemente studiati.

La barite, la stronziana, la calce formano coll'albumina dei composti insolubili, che induriscono colla disseccazione: questa proprietà è stata messa a profitto per la fabbricazione di un luto particolare, che ottiensi con un miscuglio conveniente di chiaro d'uovo e di calce spenta.

Il bianco d'uovo ed il siero, a motivo dell'alcali libero che contengono, forniscono coll'allume, coi sali di piombo, di ferro, di rame, di mercurio e d'argento

dei precipitati che lavati coll' acqua lasciano delle combinazioni d' albumina e d' ossidi metallici. Se si toglie l' alcali libero coll' acido acetico, questi precipitati non si producono più. Un'eccesso di sale o di albumina scioglie ordinariamente il precipitato. Rimarchevole è il precipitato che il deutocloruro di mercurio produce nella soluzione di albumina. Una soluzione di sublimato corrosivo precipita delle quantità piccolissime di albumina, ed è capace di scuoprirne la presenza in un liquido che non ne contenga che $^1/_{2000}$. Il composto che si forma, l' albuminato di cloruro di mercurio, a motivo della sua insolubilità è innocuo all'economia animale. Di più, esso non sciogliesi che in un grande eccesso d'albumina. Perciò, il chiaro di uovo è considerato come il migliore antidoto del sublimato.

Aggiungendo del solfato di rame ad una soluzione di albumina, ha luogo la formazione d' un precipitato azzurro d'albuminato di rame. Questo precipitato è solubile tanto in un eccesso di sale di rame, come in un' eccesso d' albumina. Anche la potassa lo discioglie formando un liquido di un bellissimo violetto.

L' Albumina del chiaro d' uovo o del siero sottoposta al passaggio della corrente elettrica, si coagula solamente al polo positivo, e resta trasparente al negativo. Questo fenomeno è prodotto dalla decomposizione del cloruro di sodio che accompagna l'albumina, per l'effetto della corrente. L'acido cloridrico è trascinato al polo positivo, e vi cagiona il coaguio indicato, mentre la soda che si raduna al polo negativo vi produce un composto trasparente.

## *Azione dell' aria sull' Albumina.*

L' albumina animale abbandonata a se stessa in presenza dell' aria, va soggetta ad una decomposizione particolare conosciuta col nome di putrefazione, la quale è accompagnata dallo sviluppo di un' infinità di animaletti. Quando però l'albumina è resa neutra o meglio leggiermente acida, lo sviluppo di questi animaletti è rimpiazzato da quello di una crittogama distinta col nome di *Penicillium glaucum*.

L' albumina vegetabile nell'alterarsi dà luogo soltanto allo sviluppo di tale vegetazione.

**Fibrina.** = Fra i materiali solidi del sangue, la Fibrina è quello che determina la sua coagulazione; inoltre essa costituisce la fibra muscolare, e forma la parte essenziale delle carni. Nelle piante esiste specialmente nei semi delle cereali, e costituisce il principio essenziale del glutine. Per ottenere la Fibrina dal sangue, basta sbattere quest'umore con una stipa mentre sgorga dalle vene, ovvero agitarlo con la mano aperta quando è sul punto di coagularsi. Bentosto la Fibrina si attacca ai rami della stipa, ovvero alle dita, sotto forma di grossi filamenti rossi, rigonfi ed elastici, che rendonsi perfettamente bianchi per mezzo di lavature abbondanti coll' acqua. Per completare la loro purificazione, si pongono in digestione nell'alcool e nell' etere, che ne estraggono la parte grassa. Gli acidi deboli li sbarazzano da una porzione de' sali che contengono.

La Fibrina dei semi delle cereali si ottiene maneggiando sotto un filo continuo di acqua una pasta assai consistente di farina di grano, fintanto che il liquido continua a passare lattiginoso. La Fibrina così ottenuta contiene ancora qualche traccia di fecola, un poco d' olio grasso e del fosfato ammoniaco magnesiaco. Allo stato recente è una massa viscosa ed elastica, di color giallo grigio, che deve la sua viscosità ad una sostanza estranea separabile per mezzo dell' alcool, in cui la Fibrina è insolubile.

La Fibrina, sia animale che vegetabile, presenta una tessitura rimarchevole; i globoli che la compongono, si uniscono per le loro estremità in modo da formare dei fili o delle libre. Allo stato umido presenta un' elasticità caratteristica, che va perdendo a misura che si dissecca. Disseccata prende l'aspetto d'una sostanza compatta, dura, grigiastra, inodora, insipida, polverizzabile; ma riprende la sua elasticità quando si bagna con dell' acqua. Colla distillazione secca fornisce gli stessi prodotti di tutte le sostanze azotate, e bruciata nell' aria lascia delle ceneri esenti di alcali e composte principalmente di fosfato di calce.

Abbandonata a se stessa allo stato umido, si rammollisce ed entra in fermen-

Digitized by Google

fazione putrida, sviluppando dell'ammoniaca, dell'acido carbonico e del gas idrogeno. Nello stesso tempo si formano un' infinità di animaletti microscopici.

La Fibrina è insolubile nell'alcool, nell' etere e nell' acqua. Quando si mantiene lungo tempo nell'acqua bollente, specialmente sotto una certa pressione, cambia natura e diviene solubile come l' albumina. La Fibrina si combina agli acidi ed alle basi. L' acido acetico concentrato la converte in una gelatina trasparente incolora, che si scioglie in una grande quantità d' acqua.

La potassa caustica molto allungata la scioglie coll' ajuto di un dolce calore; la soluzione è precipitata dagli acidi minerali sotto la forma di un coagulo bianco.

La Fibrina disciolta negli acidi minerali allungati è precipitata dall' infusione di noci di galla e dal sublimato corrosivo: il precipitato cagionato da questo sale è solubile negli acidi acetico e fosforico.

La Fibrina del sangue venoso e della fibra muscolare presenta alcune differenze colla Fibrina del sangue arterioso. La prima si scioglie intieramente in una soluzione di nitro, la seconda non possiede più questa proprietà. La soluzione della Fibrina nel nitro è coagulata dal calore.

Coll' esposizione all' aria e col trattamento dell' acqua bollente, la Fibrina venosa perde essa pure la proprietà di sciogliersi nella soluzione di nitro. Parimente la Fibrina venosa delle malattie infiammatorie è priva di questa facoltà.

In contatto dell'acqua ossigenata, la Fibrina fresca ne determina la decomposizione, cagionando un vivo sviluppo di ossigeno. Dopo essere stata bollita o trattata coll' alcool non presenta più questa proprietà.

**Caseina.** La Caseina si riscontra nel latte dei Mammiferi, e presso le piante nei semi delle legumìnose (Fagioli, Veccie ec ec) ed in quasi tutti i semi oleosi, ove è associata all' albumina.

La Caseina è tenuta disciolta nel latte dai sali alcalini basici che si ritrovano nel siero di quest' umore. Perciò; quando si neutralizza con precauzione del latte scremato (ossia privo della sua parte butirrosa) con un acido qualunque, in modo da saturare solamente l' alcali libero, e che si porta il liquido all' ebullizione, la Caseina si separa allo stato di fiocchi bianchi agglomerati. Nello stesso modo, nella fermentazione spontanea del latte, la Caseina si separa in forma di fiocchi, per la formazione dell' acido lattico.

Secondo Roehieder, il miglior mezzo di ottenere la Caseina del latte consiste nel precipitarla per mezzo dell' acido solforico.

Si forma un precipitato bianco di solfato di Caseina, insolubile nell' acqua, che si raccoglie su di un filtro e si lava. Si fa quindi digerire questo precipitato a freddo in una soluzione concentrata di carbonato di soda, finchè tutta la Caseina sia disciolta. Allora si precipita nuovamente per mezzo dell' acido solforico debole, e si lava diligentemente per liberarlo dall' acido e dal solfato di soda che ritiene.

La Caseina così preparata si scioglie in quantità notevole nell'acqua, ma deve la sua solubilità ad un poco d' acido solforico che v' è rimasto unito. Infatti, se alla sua soluzione si aggiunge con molta precauzione una soluzione debolissima di carbonato di soda, se ne precipita tutta la Caseina, che può lavarsi con acqua fino a privarla d' ogni sostanza estranea. In tale stato è perfettamente insolubile. Per terminare la sua purificazione bisogna trattarla coll' alcool e coll' etere.

Per ottenere la Caseina dai semi delle leguminose, si rammolliscono nell'acqua calda dei fagioli, delle lenticchie o delle veccie; e quindi si riducono in pasta, macinandoli in un mortajo di porcellana. Si mescola questa pasta con una grande quantità d'acqua, e si getta il miscuglio su di uno staccio fine, che ritiene gl'involgli dei semi e lascia passare la fecola e la caseina in soluzione nel liquido. Col riposo la fecola si deposita al fondo, ed allora si può decantare la soluzione limpida di caseina. Essa è ordinariamente di color giallastro, e si acidifica prontamente in contatto dell' aria, coagulandosi come fa il latte scremato.

La stessa soluzione trattata con un acido minerale abbandona tosto la caseina allo stato di combinazione, sotto forma di fiocchi.

La Caseina differisce essenzialmente dall'albumina, perchè quando è in stato di soluzione non è coagulata dal calore. Ottenuta allo stato puro per mezzo dell'eva-

porazione della sua soluzione, non è più solubile nell'acqua. In tale stato è giallastra come la gomma ed insipida.

Allo stato di soluzione, la maggior parte dei reagenti agiscono su di essa come sull'albumina; essa è precipitata dagli acidi ed anche dall'acido acetico e dall'acido fosforico tridrato che non agiscono sull'albumina. I precipitati formati sono solubili in un eccesso di acido e nell'alcòol.

La soluzione di Caseina si coagula anche sotto l'influenza del caglio, cioè della membrana muccosa dello stomaco di vitello. Questo fenomeno è dovuto all'azione di un fermento particolare, che studieremo fra breve sotto il nome di pepsina. Abbandonata a se stessa, la soluzione di caseina si putrefà ed acquista l'odore del formaggio vecchio.

I formaggi sono costituiti di Caseina coagulata nel latte fresco; perciò contengono sempre la parte grassa o butirrosa di questo liquido.

La Caseina lascia sempre dopo la sua incinerazione una certa quantità di fosfato di calce.

Quando si evapora una soluzione di Caseina, si forma alla superficie del liquido, una pellicola bianca, la cui composizione non è ben conosciuta. È questa pellicola che vedesi apparire alla superficie del latte quando si scalda, e che si conosce col nome di *Francipane*. Scherer attribuisce la sua formazione all'assorbimento dell'ossigeno operato dalla caseina, ed asserisce che non si produce in un'atmosfera d'acido carbonico.

**Proteina.** $C^{40}H^{31}Az^{5}O^{12}$ (Mulder)

Con questo nome Mulder distingue la parte essenziale delle tre sostanze esaminate, cioè albumina, fibrina e caseina. Egli considera queste sostanze, come costituite dalla Proteina associata a delle quantità variabili di zolfo e di fosforo, ed a varj sali. Essa esiste tanto nelle sostanze albuminoidi animali come nelle vegetabili, e può ottenersi pura col metodo seguente. Si prendono queste sostanze, e si trattano successivamente coll'acqua, l'alcool e l'etere onde privarle dalle sostanze grasse ed estrattive; quindi per mezzo dell'acido cloridrico diluito si spogliano in gran parte dai sali terrosi. Allora si scioglie la sostanza così trattata in un lissivio di potassa mediocremente concentrato, e si mantiene la soluzione a circa 50°. In tal modo si forma una piccola quantità di solfuro di potassio e di fosfato di potassa a spese dello zolfo e del fosforo della sostanza organica. Infine, aggiungendo un leggiero eccesso d'acido acetico debole alla soluzione alcalina, si precipita una sostanza gelatinosa, che si getta su di un filtro e si lava con acqua fintanto che il liquido che scola contiene sempre qualche traccia d'acetato di potassa. Colla disseccazione questa sostanza si contrae, prende un color giallo grigiastro, e costituisce una massa dura, fragile e facilmente polverizzabile. Questa è la Proteina. Essa è inodora ed insipida, insolubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere. Attira avidamente l'umidità dell'atmosfera; un poco al di sopra di 100° perde tutta l'acqua igrometrica, e ad un calore più forte si fonde e si decompone. Con una prolungata ebullizione nell'acqua vi si scioglie.

L'acido acetico e l'acido fosforico tridrato la sciolgono parimente; si scioglie anche negli acidi minerali allungati. Se a queste soluzioni si aggiunge un acido concentrato, si precipita una combinazione insolubile di Proteina coll'acido minerale.

La Proteina è precipitata dalle sue soluzioni acide dal cianoferruro e dal cianoferride di potassio, dal tannino, ed anche per mezzo della neutralizzazione con un'alcali. L'acido cloridrico la scioglie comunicandole un color blù d'indaco. Bollita con acido solforico allungato acquista un bel color porpora.

La Proteina si combina agli alcali ed alle terre alcaline formando delle combinazioni molto solubili e le cui soluzioni sono precipitate dall'alcool.

La soluzione alcalina di Proteina saturata coll'acido acetico dà coll'acetato e col nitrato di piombo dei precipitati contenenti il 12, 5 p °/₀ d'ossido di piombo.

Mulder trova nella fibrina e nell'albumina delle uova da 0,36 a 0,38 per cento di zolfo libero, e da 0,32 a 0,43 per cento di fosforo, cioè in equivalenti $S\ P^{1}/_{2}$. Nell'albumina del siero del sangue sono stati trovati 0,68 p °/₀ di zolfo e 0,33 p °/₀ di fosforo, ossia $S^{2}P^{1}/_{2}$. La caseina contiene 0,36p°/₀ di zolfo, ma è quasi affatto priva di fosforo. La composizione di queste sostanze è rappresentata da Mulder nel modo seguente. Pr è il simbolo della Proteina.

| | |
|---|---|
| Fibrina e Albumina delle uova | =10 Pr+S $P^1/_6$ |
| Albumina del siero | =10 Pr+$S^2P^1/_6$ |
| Caseina | =10 Pr+S |

Mulder assegna alla Proteina la formola $C^{40}H^{51}Az^5O^{12}$

Scherer invece ammette la seguente

$$C^{48}H^{56}Az^6O^{14}$$

*Composizione centesimale della Proteina pura, secondo le analisi di Mulder e di Scherer.*

| Mulder | Proteina della Fibrina vegetabile |
|---|---|
| Carbono | =54,9 |
| Idrogeno | = 6,8 |
| Azoto | =15,7 |
| Ossigeno | =22,6 |
| | 100,0 |

*Proteina della Fibrina animale*

| | Mulder | Scherer |
|---|---|---|
| C | = 55,4 | 54,8 |
| I | = 6,0 | 6,9 |
| Az | = 16,8 | 15,9 |
| O | = 21,8 | 22,4 |
| | 100,0 | 100,0 |

*Proteina dell'Albumina animale*

| | Mulder | Scherer |
|---|---|---|
| C | = 55,4 | 55,2 |
| I | = 6,9 | 7,1 |
| Az | = 16,3 | 15,9 |
| O | = 21,4 | 21,8 |
| | 100,0 | 100,0 |

La Proteina si combina agli acidi ed alle basi, e si scioglie in tutti gli acidi diluiti. Combinandosi agli acidi forma dei nuovi acidi composti: coll' acido solforico forma l'acido Solfoproteico $Pr,SO^5$.

L'acido Cloroproteico $Pr,ChO^5$ si ottiene facendo passare del gas cloro attraverso una soluzione di albumina: esso precipitasi in fiocchi bianchi. Mulder ha ottenuto pure quest'acido facendo agire il cloro sulle soluzioni ammoniacali di caseina e di fibrina.

**Acido Xantoproteico.**

$$HO,C^{54}H^{24}Az^4O^{12}$$

Quest'acido si forma quando si fa digerire l'albumina, o qualunque altro composto della proteina, nell' acido nitrico. Tali sostanze si sciolgono con sviluppo di gas, si colorano di giallo e producono dello acido ossalico, dell'ammoniaca e dell'acido Xantoproteico idrato. Due equiv. di proteina, un equivalente di acqua ed uno di acido nitrico contengono gli elementi di tre eq. d'acido ossalico, di due d'ammoniaca e di uno d'acido Xantoproteico. Quando quest' acido è stato lavato coll'acqua bollente, si presenta sotto la forma di una polvere giallo aranciona. È capace di combinarsi alle basi ed agli acidi.

**Leucina, Protide e Eritropide.** — Quando si fa bollire con un alcali caustico in eccesso una qualunque delle sostanze proteiche, questa si decompone completamente, e dalla sua decomposizione resultano dell' acido carbonico, dell' ammoniaca, dell'acido formico, e tre corpi azotati particolari che sono la Leucina, il Protide e l'Eritropide. Si neutralizza la soluzione alcalina con dell'acido solforico, si fa cristallizzare il solfato di potassa per mezzo della evaporazione, si separa dall'acqua madre, e si evapora questa a secchezza; poi si fa bollire la massa collo alcool. L'Eritropide si deposita il primo sotto la forma di una massa bruno rossastra avente la consistenza di un'estratto. Questa sostanza nella sua combinazione coll' ossido di piombo presenta la composizione seguente

$$C^{16}H^6AzO^5.$$

Dopo l'Eritropide, si separa la Leucina ($C^{16}H^{13}AzO^4$) allo stato cristallino.

Il Protide

$$C^{15}H^9AzO^4$$

resta disciolto col formiato di potassa. È una sostanza gialla incristallizzabile, capace di esser polverizzata.

La Leucina, che fu scoperta da Braconnot, cristallizza in lamine lucide come la colesterina; è inodora, insipida, si sublima a 170°; è pochissimo solubile nell' acqua e meno nell'alcool, non è decomposta dagli alcali. Si combina con un equivalente

d'acido azotico monoidrato e forma l'*Acido Nitroleucico* capace di formare dei sali cristallizzabili, contenenti un equiv. di base. La stessa sostanza si forma quando si fa digerire un composto di proteina nell'acido solforico.

## Principj immediati organizzabili azotati proprj alle sole piante.

**Glajadina.** = Quando si prepara la fibrina vegetabile colla farina di grano, la massa molle, elastica e viscosa che resta nelle mani, e che l'acqua ricusa di trascinare è conosciuta comunemente col nome di glutine. Essa non consiste soltanto in fibrina, ma deve anzi la sua viscosità ad una sostanza particolare, osservata la prima volta dal Professor Taddei di Firenze, e da lui distinta col nome di Glajadina.

Questo chimico ottiene la Glajadina facendo digerire del glutine recentemente preparato nell'alcool a 35°. o 40°, agitandovelo frequentemente con una spatola, e ripetendo le lozioni con nuovo alcool fintantochè questo s'imbiba coll'aggiunta di una certa quantità d'acqua.

Il liquido abbandonato al riposo, deposita al fondo ed alle pareti del vaso uno strato biancastro, composto di piccoli filamenti di glutine. La soluzione decantata abbandona con una lenta evaporazione la Glajadina, mista ad una piccola quantità di resina giallastra, da cui si può liberare per mezzo di alcuni trattamenti coll'etere solforico.

La Glajadina può anche ottenersi facendo digerire della farina di grano nell'alcool, al calore di una stufa. In questo caso la Glajadina è resa impura da una maggior dose di resina, ma se ne spoglia facilmente coll'etere.

Così preparata la Glajadina è di color giallo-paglia; quando è secca è in sottili lamine trasparenti di un odore analogo a quello del miele; scaldata dolcemente spande l'odor grato delle mele cotte. Tenuta in bocca diviene appiccicante e manifesta un sapore dolciastro balsamico.

È assai solubile nell'alcool bollente, e col raffreddamento della soluzione si deposita in parte. Scaldata fortemente si gonfia e si decompone spandendo l'odore delle sostanze animali abbruciate.

La sostanza che Dumas, nel suo trattato di chimica applicata alle arti, distingue col nome di glutina non è altra cosa che la Glajadina del Professor Taddei.

Avendola sottoposta all'analisi, egli ne ha ottenuto il resultato seguente

| | |
|---|---|
| C. | =53,2 |
| I. | = 7,2 |
| Az. | =15,9 |
| O. | =23,7 |
| | 100,0 |

Esso dimostra che la Glajadina possiede la stessa composizione dell'albumina e della caseina.

**Amandina.** = Proust, e dopo di lui Boullay e Vogel hanno fermato la loro attenzione su questa sostanza, che esiste abbondantemente nei semi oleosi, e specialmente nelle mandorle dolci ed amare, e che è stata lungo tempo confusa colla Caseina.

Un emulsione di questi semi somiglia moltissimo al latte degli animali: col riposo l'olio si raduna alla superficie del liquido, e la porzione acquosa è coagulata dall'acido acetico a guisa del siero del latte.

La sostanza coagulata è l'Amandina. Ciò che la fa differire dalla caseina si è che la sua soluzione si coagula per l'azione del calore come fa l'albumina; d'altronde differisce dall'albumina perchè l'acido acetico e l'acido fosforico tridrato la coagulano. Tuttavia, riscaldando l'emulsione dei semi oleosi, l'Amandina si precipita in fiocchi, mista all'albumina.

Per ottenerla libera dall'albumina, basta precipitarla dalle sue soluzioni per mezzo del caglio. Questo la coagula allo stato puro come fa per la caseina. La formola bruta che rappresenta meglio, secondo Dumas, la composizione dell'Amandina è

$$C^{46}H^{37}Az^{15}O^{17}.$$

La sua composizione in centesimi è la seguente

| | |
|---|---|
| C. | =50,9 |
| I | = 6,5 |
| Az. | =18,5 |
| O. | =24,1 |
| | 100,0 |

**Emulsina o Sinaptasi.** = Con questi nomi si distingue una sostanza analoga per la composizione alla precedente, trovata da Rohiquet nella mandorle dolci e nelle amare. È solubile nell' acqua; la sua soluzione acquosa è precipitata dall' alcool. Gli acidi e l'acetato di piombo non la precipitano. A 60° si coagula come fa l' albumina. Per isolarla, Rohiquet indica il processo seguente. Dopo avere spremuto tutto l'olio grasso delle mandorle, si mescolano intimamente col doppio del loro peso di acqua, vi si fanno macerare per due ore, e si sottopongono quindi ad una pressione graduata. Il liquido filtrato è trattato coll'acido acetico fintantochè si forma un denso precipitato di caseina; poi vi si aggiunge dell' acetato di piombo per precipitare la gomma e l'albumina. Resta allora un liquido chiaro che contiene dell'acido acetico libero, dell'acetato di piombo, dello zucchero e della sinaptasi. Si separa prima il piombo coll' idrogeno solforato, e quindi si precipita la sinaptasi coll'alcool. Il precipitato raccolto dev' essere lavato col' alcool e disseccato nel vuoto sull'acido solforico.

La Sinaptasi secca è una masa biancogialiastra, cornea, dura, friabile, opaca e porosa, solubilissima nell'acqua fredda. La sua soluzione acquosa non può conservarsi lungo tempo, ma s'intorbida e prende un odore pronunziato di muffa.

La Sinaptasi è rimarchevole per le decomposizioni singolari che induce in alcuni corpi organici, come sulla salicina e l'amigdalina. I suoi elementi non entrano minimamente fra i prodotti di tali decomposizioni. Essa è dunque un vero fermento.

**Diastasi.** = È questo un altro fermento, di cui la natura si serve per produrre delle trasformazioni essenziali alla vita delle piante. Difatti, la sua azione catalittica è specialmente rivolta alla trasformazione della fecola in zucchero, ed è per suo mezzo che la fecola accumulata nei semi serve di nutrimento alle giovani piante.

La Diastasi si sviluppa abbondantemente nella germogliazione dei semi delle cereali. Payen indica di estrarla dall'orzo germogliato fresco col processo seguente. Si riduce questo in poltiglia, pestandolo in un mortajo colla metà del suo peso di acqua, quindi si spreme in un sacco di tela. Si aggiunge al liquido spremuto la quantità d' alcool che è necessaria a distruggerne la viscosità e a renderlo atto ad essere filtrato. Si precipita allora dell' albumina vegetabile, che potrebbe anche coagularsi riscaldando il liquido a 75°. Dopo averla separata, si continua ad aggiungere al liquido dell' alcool, finchè seguita ad intorbidarsi. Si raccoglie questo precipitato, e si purifica sciogliendolo ripetutamente nell' acqua e precipitandolo ogni volta coll' alcool. Si raccoglie infine su di un filtro, e si dissecca fra 40° e 50°, dopo averlo disteso in sottili strati su delle piacche di vetro.

La Diastasi così ottenuta contiene probabilmente molta destrina, ma ciò non toglie la sua attitudine a convertire la fecola in zucchero.

La Diastasi è solida, bianca, non cristallina, insolubile nell'acqua e nell'alcool debole; la soluzione acquosa è senza reazioni, senza sapore pronunziato, e non è precipitata dal sotto-acetato di piombo; si altera prontamente, acidificandosi e perdendo la sua azione sulla fecola.

Una parte di Diastasi è capace di render solubili 2000 parti di fecola, trasformandola in un miscuglio di destrina e di glucose.

**Lievito di birra o fermento.** — Il Lievito di Birra possiede la proprietà di convertire lo zucchero d'uva in alcool ed acido carbonico. Esso presenta tutti i caratteri delle sostanze albuminoidi, e si forma facilmente col loro concorso.

Infatti, si sa da lungo tempo che il glutine si converte facilmente in Fermento sotto l' influenza contemporanea dell' aria e dell' acqua, e che l'albumina ed il caseo subiscono la stessa trasformazione.

Nella fabbricazione della birra, al sugo dell' orzo divenuto zuccherino sotto l' influenza della diastasi, e che i fabbricanti chiamano Birra dolce, si aggiunge una certa quantità di Fermento, onde trasfor-

mare lo zucchero in alcool ed acido carbonico. Al termine della fermentazione, invece di trovare il Fermento disfatto, si trova invece moltiplicato e galleggiante come una schiuma alla superficie del liquido. Ciò è dovuto alla presenza delle sostanze albuminoidi che trovansi nel succo dell' orzo, e che sotto l' influenza del fermento si trasformano esse stesse in Fermento.

Le sostanze albuminoidi del vino si trasformano pure in fermento sotto l' influenza dell' aria e di una certa temperatura, e danno origine e quella pellicola conosciuta volgarmente col nome di madre del vino, e che precede costantemente l' acetificazione di questo liquore.

Il Lievito di Birra è formato da un' immenso numero di piccoli globuli tondi ed ellittici aventi l' aspetto di cellule. Mulder e Schlossberg, hanno determinato la composizione del lievito di birra dopo averlo purificato con acqua, alcool ed etere, ed hanno ottenuto, facendo astrazione dalle ceneri,

C = 50,05
I = 6,52
Az = 11,84
O = 31,59

Il lievito contiene ancora dello zolfo, e talvolta delle quantità considerevoli di sali, e specialmente di fosfato di calce e di magnesia.

Quando si tratta il Lievito di Birra purificato, con un lissivio diluito di potassa caustica, esso dividesi in una sostanza non azotata insolubile nel lissivio, ed in un' altra sostanza azotata e solubile.

La prima sotto l' influenza dell' acido solforico e del calore si converte in glucose; di più la sua composizione la ravvicina alla cellulosa.

Rimarchevole è l' azione che il Lievito di Birra manifesta sull' acqua ossigenata e sul bisolfuro d' idrogeno. Esso decompone colla massima prontezza questi due corpi, riducendoli allo stato di protossido e di protosolfuro; ma dopo essere stato bollito nell' acqua, non possiede più questa proprietà, nè quella di produrre la fermentazione alcoolica.

La così detta Madre del vino ha una struttura assai simile a quella del Fermento. Differisce da questo perchè i lissivi alcalini la sciolgono intieramente, e gli acidi la precipitano dalla sua soluzione allo stato gelatinoso.

Braconnot, che l' ha sottoposta all' analisi, ha trovato che 100 parti di questa sostanza contengono 20 parti di sostanza organica azotata, 0, 50 di sostanza grassa simile alla cera, 1,60 d' un olio untuoso, 6 di fosfato di calce, 60,75 di cremor di tartaro, 0,40 di tartrato di magnesia, 2,80 di solfato e di fosfato di potassa, 2,00 di silice.

## Principj organizzabili Azotati proprj ai soli Animali.

**Vitellina.** = Dumas distingue con questo nome la sostanza azotata contenuta nel torlo dell' uovo. Questa sostanza può ottenersi facilmente trattando il torlo di novo cotto separato dalle sue membrane e ridotto in polvere, coll' etere, che gli toglie la sostanza grassa. Dopo averlo completamente spogliato da questa, il residuo consiste in una sostanza coagulata, bianchissima, e facile a ridursi in polvere. La Vitellina prende coll' acido cloridrico concentrato un bel colore azzurro violaceo caratteristico, nel modo stesso che le sostanze albuminoidi propriamente dette; differisce però completamente dall' albumina coagulata per la sua composizione. Infatti contiene.

C = 51,6
I = 7,2
Az — 15,0
O — 26,2
100,0

Ciò si accorda colla formola
$C^{24}H^{30}Az^{6}O^{16}$
che esprime un equivalente di albumina più tre equivalenti di acqua.

**Gelatina.** = La pelle, i tendini, i ligamenti, il tessuto cellulare, le parti cornee e le membrane sierose degli animali cedono all' acqua bollente una sostanza particolare, che comunica al liquido

la proprietà di rappigliarsi col raffreddamento in una massa molle e tremolante. Questa sostanza è la Gelatina. Non si riscontra nel sangue, nè in altro fluido della economia animale; perciò è probabile che non esista già formata, neanco nei tessuti animali che la forniscono, ma che resulti invece dall'alterazione che subiscono queste parti sotto l'influenza dell'acqua bollente, nel modo stesso che la destrina e lo zucchero d'amido sono prodotti dall'azione dello stesso agente sull'amido.

La Gelatina gode della proprietà caratteristica di sciogliersi nell'acqua bollente, e di formare col raffreddamento una gelatina fissa. La consistenza della Gelatina varia a seconda delle sostanze che hanno servito alla sua preparazione.

La colla forte del commercio non è che della gelatina impura, dotata di una grande consistenza, che ha acquistato colla disseccazione. Essa è ordinariamente colorita di giallo o di rosso, e deve il suo colore a delle sostanze estranee. Si prepara colle sostanze cornee degli animali, e coi frammenti di pelle che avanzano ai conciatori. Quando la loro soluzione si è operata e che il liquido ha lungamente bollito, si lascia raffreddare fino a 50°, dopo di che si filtra e si evapora alla dovuta consistenza. Allora si cola in scatole adattate, onde si rapprenda in gelatina; quindi si divide in strati di una certa grossezza, che pongonsi a disseccare su delle reti di corde.

La colla a bocca si prepara colla carta pecora, colla pelle dei pesci, e con delle sostanze sottili e facili a sciogliersi.

La colla di pesce si prepara colla vessica natatoria di diverse specie di pesci, e specialmente con quella dello storione.

Allo stato puro la Gelatina è incolora, trasparente, dura e dotata di molta coesione. Quando si scalda, si rammollisce, entra in uno stato di semi fusione, si ripiega, si gonfia ed esala l'odore del corno bruciato. All'aria prende fuoco difficilmente, il residuo della sua combustione consiste in un carbone rigonfio, difficile ad incenerirsi, la cui cenere consiste in fosfato di calce. Colla distillazione secca la Gelatina somministra molta ammoniaca ed i prodotti ordinarj della distillazione delle sostanze azotate. La Gelatina si rammollisce nell'acqua fredda, si gonfia, diviene opaca, ma non vi si scioglie. Perciò per liberare la colla forte dai sali solubili che contiene e che diminuiscono la sua tenacità, si tiene immersa nell'acqua fredda. Coll'ajuto di un leggiero calore si scioglie in una conveniente quantità d'acqua, ma la soluzione limpida ed incolora che ne resulta, si rappiglia in gelatina tosto che la quantità di gelatina disciolta supera $^1/_{100}$.

Le colle di miglior qualità sono quelle che assorbono sei volte il loro peso di acqua senza sciogliersi; quelle ordinarie del commercio ne assorbono circa tre volte il loro peso; quelle che ne prendono meno sono di qualità inferiore, e finalmente quelle che sono solubili a freddo debbono essere rigettate.

La Gelatina è insolubile nell'alcool e nell'etere. La sua soluzione acquosa non è precipitata dall'allume, dal protosolfato neutro di ferro, nè dagli acetati neutri e basici di piombo. Un'eccesso considerevole di sublimato corrosivo è capace di precipitarla. Si scioglie con facilità negli acidi allungati e negli alcali. La sua soluzione nell'acido acetico è molto viscosa, ma non si rappiglia.

La Gelatina forma coll'acido tannico un composto bianco, fioccoso, sì poco solubile nell'acqua, che l'infusione di noci di galla può accusare la presenza di $^1/_{5000}$ di Gelatina in un liquido.

Quando le soluzioni sono concentrate, tal composto si separa sotto forma di grossi fiocchi bianchi, che si riuniscono coll'agitazione, acquistano della coesione, e costituiscono una massa dolce, tenace ed elastica, che resiste alla putrefazione, e somiglia moltissimo al cuojo, col quale ha a comune la composizione. Secondo H. Davy questo composto contiene 85,2 di tannino per 100 di Gelatina. Mulder asserisce che la sua composizione varia a seconda della concentrazione respettiva dei liquidi coi quali si opera la precipitazione.

La sostanza animale che costituisce le pelli gode pure della proprietà di combinarsi all'acido tannico, formando un composto insolubile, imputrescibile, e da cui l'acqua bollente non riesce ad estrarre la Gelatina. L'operazione che ha per iscopo di modificare in tal guisa le pelli, prende

il nome di *Concia*. La pelle conciata prende il nome di *Cuojo*. Onde rendere atte le pelli a combinarsi all'acido tannico, conviene assoggettarle a diverse preparazioni che hanno per oggetto di spogliarle del pelo, del grasso, della carne e dell'epidermide, di ripulirle, assottigliarle e gonfiarle.

Per togliere il pelo alle pelli, dopo averle lavate e ripulite, si tengono immerse, alla temperatura ordinaria, in una soluzione debolmente alcalina o acida, per lo spazio di varj giorni. In tal modo si gonfiano, si distendono, aprono i loro pori; e il pelo e l'epidermide perdono la loro adesione, per cui riesce allora facilissimo di toglierli con una semplice raspatura. Ordinariamente si fa uso di un bagno alcalino, e a tale effetto s'impiega la calce.

Quando le pelli sono state spelate, vengono immerse in un'acqua corrente, onde rammollirle; quindi sono sottoposte dal conciatore a varie manipolazioni, che hanno per iscopo di scarnirle e di spremerle, onde separarne quella porzione di calce che può essere penetrata nell'interno del loro tessuto.

Le pelli destinate a formare dei cuoj fini sono conciate immediatamente, ma quelle che sono destinate a formare dei cuoj grossi e consistenti, come quelli delle suola, vanno prima soggette ad un altra preparazione, che dicesi *Gonfiamento*. Il gonfiamento si opera tenendo immerse le pelli in deboli soluzioni acide, consistenti ordinariamente in acqua acidulata con acido solforico, ovvero in acqua resa acidula dalla fermentazione del vecchio concio, a motivo dell'acido acetico che si produce, come Braconnot ha avuto luogo di costatare.

Il gonfiamento delle pelli accade in virtù della fissazione d'una grande quantità di acqua, che le rende quasi semi trasparenti.

Infine succede l'applicazione del tannino, cioè la concia propriamente detta. Questa consiste nel porre la pelle rigonfia in una soluzione di tannino, in modo che ne sia intieramente penetrata.

Le sostanze destinate a fornire il tannino hanno ricevuto il nome di *Concio*, e consistono in scorze astringenti, specialmente di varie specie di quercie. In alcune circostanze si preferisce l'uso del *Sommacco*, che è un miscuglio polverulento di foglie, di peduncoli, e di giovani rami del *Rhus Coraria*.

L'operazione si fa ordinariamente in tini rotondi o quadrati, che prendono il nome di *fosse*, e i cui bordi sono a fior di terra. Si riempiono di strati successivi di concio e di pelli, quindi vi si fa arrivare dell'acqua per mezzo di un piccolo ruscelletto, che sbocca nella parte inferiore della fossa. Ogni due o tre mesi si rinnuova il concio, e ciò si ripete per quattro o cinque volte, di modo che le stesse pelli restano nella fossa circa un'anno. V'ha un processo molto più pronto del precedente, il quale consiste nel cucire le pelli a guisa di sacchi, nel riempir questi di concio e d'acqua, e tenerli immersi in fosse piene d'acqua di concio. Con questo metodo, in due mesi le pelli sono completamente conciate.

Scherer ha fatto conoscere la composizione della gelatina. Egli ha costatato che la colla di pesce lavata con etere lascia 0, 5 p.°/₀ di ceneri terrose.

I tendini macerati qualche tempo nell'acqua fredda, fatti inseguito bollire successivamente nell'alcool e nell'etere, e poscia disseccati a 100°, lasciano 4 1/6 p. °/₀ di ceneri. Analizzati per mezzo del cromato di piombo danno i numeri seguenti.

| | |
|---|---|
| Carbono | =50,4 |
| Idrogeno | = 7,2 |
| Azoto | =18,3 |
| Ossigeno | =24,1 |
| | 100,0 |

Quest'analisi è stata ripetuta e confermata. Essa conduce alla seguente formola empirica

$$C^{48}H^{41}Az^{7\,1}/_{2}O^{18}$$

La Gelatina contiene adunque meno carbono e più azoto della proteina.

**Cloruro di gelatina.** — Quando si fa passare una corrente di cloro attraverso una soluzione di gelatina, si precipita una sostanza bianca, elastica, filamentosa, che possiede l'odore dell'acido cloroso.

È insolubile nell'acqua e nell'alcool, leggiermente acida, incapace di putrefarsi,

solubile negli alcali, e sviluppa all'aria durante varj giorni del cloro e dell'acido cloroso. Allo stato secco, questo corpo è bianco e facile a ridursi in polvere. È un composto definito di gelatina inalterata e d'acido cloroso.

## *Derivati della Gelatina.*

**Zucchero di gelatina.** — L'acido solforico concentrato scioglie la gelatina senza colorirsi. Se si allunga la soluzione con dell'acqua e si fa bollire lungamente, la gelatina si trasforma in questo nuovo corpo.

Esso fu scoperto da Braconnot. Per ottenerlo allo stato libero basta saturare con della creta l'acido libero del liquido in cui s'è prodotto, e quindi filtrare. Lo zucchero di gelatina rimane nella soluzione, per cui se si evapora questa a consistenza di siroppo e si abbandona al riposo, esso si deposita lentamente sotto forma di minuti cristalli, che rimangono fortemente aderenti alle pareti della capsula. Lavando questi cristalli con alcool debole, onde liberarli dal siroppo di cui sono imbevuti, si ottengono quasi puri. Si termina di purificarli con una o due cristallizzazioni.

Questi cristalli sono dotati di un sapore zuccherino molto pronunziato; sono dei prismi romboidali, incolori e inodori, solubili nell'alcool, insolubili nell'etere ed inalterabili all'aria. Si fondono a circa 178°, ma si decompongono ben tosto sviluppando ammoniaca. La loro soluzione non è precipitata da alcun sale metallico, nè dall'acido tannico; ma se si riscalda cogli ossidi d'argento, di piombo, di rame, questi vi si disciolgono, e formano collo zucchero di gelatina delle combinazioni cristallizzabili.

Secondo le analisi di Mulder, la composizione dello zucchero di gelatina cristallizzato dev'essere espressa dalla formola

$$2HO,C^8H^7Az^2O^5$$

Nelle combinazioni di questo corpo cogli ossidi metallici, i due equivalenti di acqua sono rimpiazzati da due equivalenti d'ossido metallico. La combinazione coll'ossido di piombo ha dato in diverse analisi i rapporti seguenti.

$$2PbO,C^8H^7Az^2O^5$$

Lo zucchero di gelatina si produce anche per l'azione di una soluzione concentrata di un alcali caustico sulla gelatina, ma in questo caso si forma anche della leucina.

**Acido Nitrosaccarico di Braconnot.** — Lo zucchero di gelatina si scioglie a caldo senza decomposizione nell'acido nitrico, e forma con quest'acido un composto che cristallizza in prismi incolori. È questo l'acido Nitrosaccarico di Braconnot. La sua formola è

$$4HO,C^8H^7Az^2O^5,2AzO^5$$

Si combina alle basi, e forma dei sali solubili e ordinariamente cristallizzabili, nei quali i quattro equivalenti d'acqua sono rimpiazzati in parte o totalmente dai loro equivalenti di base. Ecco la composizione di alcuni di questi sali.

Sale di potassa. . . $=C^8H^7Az^2O^5,Az^2O^{10}+\begin{cases}2HO\\2KO\end{cases}$

Sale d'argento . . $=C^8H^7Az^2O^5,Az^2O^{10}+\begin{cases}2HO\\2AgO\end{cases}$

Sale di barite . . . . $=C^8H^7Az^2O^5,Az^2O^{10}+\begin{cases}HO\\3BaO\end{cases}$

Sale di rame. . . . $=C^8H^7Az^2O^5,Az^2O^{10}+\begin{cases}HO\\3CuO\end{cases}$

**Condrina.** Questa sostanza, scoperta da Muller, si ottiene facendo bollire nell'acqua per dodici o venti ore le cartilagini permanenti delle costole e delle articolazioni, come pure le cartilagini delle ossa prima della loro ossificazione. La soluzione di Condrina si solidifica per raffreddamento nel modo stesso che la gelatina, e quando si dissecca coll'evaporazione prende l'aspetto della colla forte. Ha dunque le più grandi analogie colla gelatina; ma ne differisce per non essere minimamente precipitata dall'acido tannico, ma invece dall'acido acetico, dall'allume, dall'acetato di piombo e dal protosolfato di ferro, reagenti che non precipitano la gelatina.

La Condrina lascia il 4 p°/₀ di fosfato di calce, e contiene una piccola quantità di zolfo come i composti proteici.

Scherer ha analizzato la Condrina della cornea e delle cartilagini di un giovine

vitello, dopo averla purificata, facendola macerare in una soluzione di nitro per sciogliere l'albumina, e quindi bollire nell'alcool e nell' etere per privarla delle sostanze grasse. Questa sostanza disseccata a 100° ed incinerita lasciò il 6,6 p °/₀ di ceneri terrose. La media dei resultati della sua analisi elementare è espressa dai seguenti numeri.

C = 50,8
I = 6,9
Az = 14,9
O = 27,4,

da cui Scherer deduce la formola empirica $C^{40}H^{40}Az^{6}O^{10}$

La Condrina contiene dunque gli elementi di un equiv. di proteina, di quattro d' acqua, e due eq. di ossigeno di più.

**Membrana media delle arterie.** = Questa membrana è molto elastica e di un bianco giallastro. Purificata nel modo stesso che le cartilagini delle coste, e disseccata a 100°, lascia, quando si brucia, l' uno per cento di ceneri. La sua analisi fornisce dei resultati molto diversi dai precedenti, cioè

C = 53,9
I = 6,9
Az = 15,7
O = 23,5

da cui si deduce la formola $C^{40}H^{26}Az^{6}O^{10}$, che equivale ad un equiv. di proteina più due equivalenti di acqua.

**Sostanza cornea membranosa.** = Costituisce l'epidermide e l'epitelio della superficie interna dei vasi sanguigni e linfatici, degl' intestini, della membrana muccosa degli organi respiratorj, e di altre cavità muccose e sierose.

Scherer ha analizzato l'epidermide della pianta del piede dopo averla lavata con acqua, quindi bollita nell' alcool e nell' etere.

Disseccata a 100°, e quindi bruciata ha lasciato uno p. °/₀ di ceneri terrose. Ecco i resultati di due analisi.

| | | |
|---|---|---|
| C. | — 51,1 | — 50,7 |
| I. | — 6,8 | — 6,7 |
| Az. | — 17,2 | — 17,3 |
| O, S | — 24,9 | — 25,3 |

**Sostanza cornea compatta.** = Costituisce i capelli, le corna, le unghie ec. ec.

Prima di analizzare queste sostanze conviene lavarle con acqua e farle bollire nell'alcool e nell'etere. Il pelo della barba così trattato e disseccato a 100°, ha lasciato 0,7 p. °/₀ di cenere; i capelli biondi ne hanno lasciato 0,3 p. °/₀; i capelli neri di un messicano 2 p. °/₀; la sostanza delle unghie 0,5 p. °/₀. Tutte queste sostanze sono state analizzate ed hanno fornito dei resultati che provano che esse contengono tutte lo stesso principio organico. Ecco questi resultati.

| | Capelli | Corna | Unghie | Lana |
|---|---|---|---|---|
| Carbono. | 50,7 | 51,5 | 51,2 | 50,7 |
| Idrogeno | 6,7 | 6,7 | 6,8 | 7,0 |
| Azoto | 17,9 | 17,4 | 16,9 | 17,7 |
| Ossigeno, Zolfo. | 24,7 | 24,4 | 25,1 | 24,6 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Scherer ne ha dedotto la formola
$C^{40}H^{30}Az^{7}O^{17}$
la quale contiene gli elementi della proteina, più un' equiv. d' ammoniaca e tre equivalenti d' ossigeno.

I peli, la lana, le corna, e le altre sostanze cornee si sciolgono nelle soluzioni alcaline con sviluppo d'ammoniaca e formazione di un poco d'acido acetico. Quando si neutralizza la soluzione alcalina con acido acetico, si produce un' effervescenza dovuta all' idrogeno solforato, e si precipita una sostanza solubile in un eccesso d' acido acetico, che possiede le proprietà

e la composizione della proteina. Infatti la combustione di questa sostanza ha dato

| | | |
|---|---|---|
| C | = | 55,2 |
| I | = | 7,2 |
| Az | = | 15,7 |
| O | = | 21,9 |
| | | 100,0 |

**Penne.** = Si è creduto lungo tempo che la sostanza delle penne fosse della stessa natura delle altre sostanze cornee, ma Scherer le ha trovato una composizione alquanto diversa

| | | |
|---|---|---|
| C | = | 52,4 |
| I | = | 7,0 |
| Az | = | 17,7 |
| O | = | 22,9 |

da cui si deduce la formola

$$C^{48}H^{29}Az^{7}O^{16}.$$

che rappresenta la materia cornea ordinaria, meno un equiv. d' ossigeno.

## *Prodotti della distillazione delle sostanze animali.*

La distillazione delle sostanze animali fornisce una grande quantità di prodotti ammoniacali, di gas idrocarburati, ed un catrame, nel quale Reichembach ha riscontrato presso a poco gli stessi corpi che ritrovansi nel catrame delle sostanze vegetabili.

I prodotti ammoniacali della distillazione delle sostanze animali sono abbondantissimi, e la loro applicazione offre grandissimo interesse. Essi consistono quasi intieramente in carbonato d'ammoniaca.

Siccome questo sale è dotato di molta volatilità, onde impedire la dispersione della sua base, si ha cura di decomporlo prontamente, e di trasformarlo in un sale ammoniacale più fisso. A quest' uopo, si fanno passare nell' acqua i prodotti gassosi che si svolgono nella distillazione delle sostanze animali: la loro soluzione, contenente il carbonato ammoniacale, è allora riunita al prodotto acquoso della distillazione, quindi filtrata, e fatta passare, per mezzo di un piano inclinato, su del gesso (solfato di calce) grossolanamente polverizzato.

Accade allora una doppia decomposizione, in virtù della quale si forma del solfato d' ammoniaca e del carbonato di calce. Il primo resta disciolto, e può facilmente separarsi colla decantazione dall' altro che è insolubile.

Allora si fa cristallizzare; ma ottenuto in tal guisa è reso impuro dalle sostanze empireumatiche che lo accompagnano; ma queste possono essere scacciate in gran parte, esponendo il sale ad una temperatura assai alta, e quindi facendolo nuovamente cristallizzare.

Il solfato d' ammoniaca così ottenuto può essere direttamente impiegato all' estrazione dell' ammoniaca; può anche essere trasformato in cloruro ammonico sublimandolo direttamente con del sal marino, ovvero, come ha suggerito Payen, sciogliendolo nell'acqua e decomponendolo con un equivalente di quest'ultimo sale, e facendo quindi cristallizzare il miscuglio salino.

Il solfato di soda è il primo a cristallizzare, per cui può essere separato facilmente. Il liquido rimanente è evaporato a secchezza, e il residuo somministra colla sublimazione del cloruro d' ammonio allo stato puro.

Il carbonato ammonico della distillazione delle sostanze animali può anche essere decomposto immediatamente, facendo passare i prodotti gassosi della distillazione attraverso l'acido solforico o l' acido cloridrico.

In generale, per la fabbricazione dei prodotti ammoniacali, si fa uso delle ossa, in quanto che queste forniscono un carbone animale che ha delle applicazioni estesissime, a motivo della sua facoltà decolorante, che i carboni lucidi, residui della calcinazione delle altre sostanze animali, posseggono in molto minor grado.

Digitized by Google

Digitized by Google

# STORIA
# DEI CORPI ORGANICI

## PARTE III.

### *DEI FENOMENI CHIMICI CHE SI OPERANO NEL SENO DEGLI ESSERI VIVENTI*

Abbiamo fin qui studiato i caratteri che distinguono le sostanze che appartengono agli esseri organici, la loro composizione, la maniera di separarle e le trasformazioni che subiscono sotto l' influenza dei varj agenti. Ci resta ora ad esaminare il modo col quale queste sostanze si costituiscono, o, in altri termini, a studiare le leggi che presiedono alla formazione delle piante e degli animali; ad esaminare le modificazioni che tali sostanze subiscono nell' interno dell' organismo, sia sotto l' influenza delle forze fisiche e chimiche, come sotto quella delle forze vitali, ed infine a indagare ciò che avviene della materia che costituisce gli esseri viventi quando la morte rompe i legami che tenevano sì strettamente riuniti i suoi elementi. Queste ricerche importanti mostreranno di qual soccorso può essere la chimica alla fisiologia, alla medicina, ed alla agricoltura; e riveleranno il modo meraviglioso col quale la Provvidenza si compiace mantenere sulla terra la vita degli esseri organici.

#### CAPITOLO I.

## Formazione e Nutrizione delle piante.

La massa principale di tutti i vegetabili si compone di combinazioni che contengono del carbono e gli elementi dell'acqua, nelle stesse proporzioni dell' acqua stessa; tali sono la cellulosa, la fecola, lo zucchero e la gomma.

V' ha un' altra classe di sostanze vegetabili, nelle quali, oltre il carbono e gli elementi dell' acqua, si riscontra un' ec-

cesso di ossigeno: essa comprende i numerosi acidi organici che si riscontrano nei vegetabili. Infine una terza classe abbraccia dei composti di carbono e d'idrogeno, che ora non contengono ossigeno ed ora ne contengono in quantità minore di quella necessaria per formare dell'acqua col loro idrogeno. Gli olj volatili e gli olj grassi, la cera e le resine appartengono a questa classe di combinazioni. L'azoto è un costituente dell'albumina, della fibrina e della caseina vegetabili; l'abbiamo inoltre trovato negli alcaloidi e in diversi corpi indifferenti: esso è il principio che entra in più piccola proporzione, rapporto al suo peso, nella composizione delle piante; tuttavia esiste in ogni vegetabile, e se non forma parte di alcuno dei loro organi, si riscontra almeno nella linfa che li bagna.

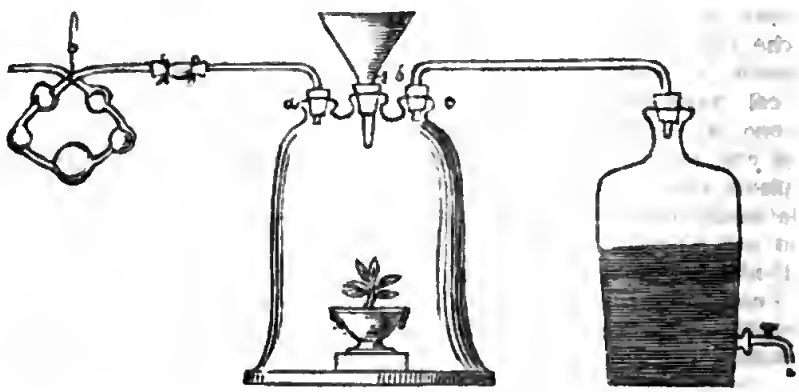
Nelle piante si riscontrano ancora sovente dei composti inorganici, come p. es. i sali terrosi o metallici che ritroviamo nelle loro ceneri. Una pianta ha dunque bisogno per sviluppare del concorso d'un composto carbonato che le fornisca il carbono, d'un composto azotato che le offra l'azoto, dell'acqua che le ceda i suoi elementi, e di un terreno che racchiuda le sostanze inorganiche necessarie alla sua vegetazione. Il carbono, l'azoto e l'acqua sono offerti alle piante dell'atmosfera; il carbono allo stato di acido carbonico, e l'azoto, sia allo stato semplice che a quello di ammoniaca.

## *Assimilazione del Carbono.*

La sorgente principale del carbono delle piante consiste nell'acido carbonico contenuto naturalmente nell'atmosfera.

Boussingault ha provato con delle esperienze decisive, che le piante assimilano il carbono dell'acido carbonico atmosferico. L'apparecchio di cui s'è servito a questo scopo consiste in una grande campana a tre tubulature. Alla prima *a* è adattato un tubo di Liebig ripieno di acqua, e destinato a lavare l'aria che deve entrare nella campana, onde privarla della polvere che può tenere in sospensione. Alla tubulatura media *b* è adattato un'imbuto che può aprirsi e chiudersi a volontà, e serve ad introdurre l'acqua distillata che deve innaffiare i semi o le piante situate sotto la campana. Queste sono contenute in un vaso o in una capsula piena di sabbia calcinata, e intieramente priva di sostanze solubili. La campana riposa sopra un piatto sul quale è stata perfettamente lutata, onde impedire il minimo accesso dell'aria. La terza tubulatura comunica con una grande bottiglia aspiratrice piena di acqua. L'ap-

21




parecchio si fa funzionare aprendo il rubinetto *d* della tubulatura inferiore di questa bottiglia, e in tal modo se ne rinnuova l'aria a piacere. Per siffatta disposizione, i semi o le piante situate sotto la campana non ricevono altro alimento che quello che è loro fornito dall'acqua, dall'aria, e dall'acido carbonico. Boussingault s'è reso

conto della quantità degli elementi assorbiti dalle piante in simili circostanze, determinando la loro composizione prima e dopo l'esperienza; ed ha trovato che aveano sempre fissato delle quantità considerevoli di carbono, le quali non potevano derivare che dall'acido carbonico dell'aria che avea traversato l'apparecchio. Di più, egli s'è assicurato che facendo passare nell'apparecchio dell'aria spogliata d'acido carbonico, con averle fatto traversare un tubo di Liebig pieno di una soluzione concentrata di potassa, il carbono delle piante in esperienza non aumenta minimamente.

L'aria atmosferica contiene ordinariamente 4/10000 del suo volume di acido carbonico, ossia circa un millesimo del suo peso di acido carbonico; proporzione che sembra, a primo aspetto, immensamente piccola in faccia dell'enorme quantità di carbono che le piante fissano continuamente. Nonostante, quando si calcola la quantità del carbono contenuto nell'acido carbonico di tutta la colonna atmosferica che gravita sulla superficie della terra, si vede che supera grandemente quella contenuta nei vegetabili, nel carbon fossile e nelle ligniti del globo.

Inoltre, la quantità d'acido carbonico contenuto nell'aria tende a mantenersi presso a poco costante, a motivo delle continue sorgenti che spandono questo gas nell'atmosfera, quali sono i vulcani che ne emanano dei torrenti, la respirazione animale, le combustioni effettuate dall'uomo, la respirazione notturna delle piante, e la loro distruzione.

Priestly e Sennchier sono stati i primi a provare che per la fissazione del carbono le piante hanno bisogno della influenza della luce solare. Quando una pianta è esposta ai raggi del sole decompone l'acido carbonico atmosferico, fissandone il carbone e sviluppandone l'ossigeno. Se la esperienza si fa in una campana piena di acido carbonico, dopo un certo tempo non vi rimane che un volume eguale di ossigeno puro. Una pianta situata nella oscurità in un'atmosfera di acido carbonico non ne decompone la minima porzione.

Sono le parti verdi delle piante che godono di questa facoltà rimarchevole, ed esse continuano a possederla, anche quando sono staccate dalla pianta; infatti, se in questo stato si pongono in un'acqua carica di acido carbonico e si espongono ai raggi solari, il gas tenuto disciolto sparisce prontamente.

È per questo motivo che la luce riflessa dalle parti verdi delle piante agisce molto debolmente sull'ioduro d'argento delle lamine del dagherrotipo: i raggi chimici della luce sono tutti assorbiti e impiegati a produrre la decomposizione dell'acido carbonico atmosferico. È questo un fenomeno degno della più grande ammirazione, non solo pel modo rimarchevole con cui si opera (1), quanto per gli effetti importanti che produce. È per esso che le piante tolgono all'atmosfera uno dei principj più nocivi alla vita degli animali, quale si è l'acido carbonico, e riproducono invece incessantemente l'ossigeno, che è l'elemento indispensabile alla loro respirazione.

L'acido carbonico atmosferico non è l'unica sorgente del carbone dei vegetabili; esso può anche essere offerto alle piante dal suolo, ed assorbito per mezzo delle radici.

L'umidità del suolo è carica di acido carbonico, sia perchè le piogge disciolgono quello dell'atmosfera, sia perchè i residui vegetabili che il terreno raccoglie, ne forniscono una sorgente continua colla loro lenta composizione.

I residui vegetabili che si raccolgono sul terreno costituiscono ciò che i fisiologi distinguono col nome di terriccio, o di ulmina. Gli alcali agendo su questa sostanza la sciolgono in gran parte, e la soluzione contiene un'acido particolare precipitabile per mezzo degli acidi, e conosciuto col nome di acido ulmico. I fisiologi hanno creduto lungo tempo che le piante assorbissero quest'acido allo stato di soluzione nell'umidità del terreno, per l'intervento degli alcali o delle terre alcaline del suolo, e che il carbone fissato dalle piante fosse principalmente dovuto a questa sostanza; ma Liebig ha provato con argomenti convincentissimi che tale opinione è falsa, e che l'acido ulmico invece di essere direttamente assorbito dalle piante è convertito dall'ossigeno atmosferico in acido carbonico; e che è solo per

(1) Infatti, la chimica non possiede ancora alcun mezzo di decomporre l'acido carbonico a freddo.

Digitized by Google

questa trasformazione che il terriccio serve di alimento ai vegetabili. (1)

## *Assimilazione dell'Idrogeno.*

L' idrogeno delle piante proviene dall'acqua. Boussingault ha confermato questo fatto, servendosi dello stesso apparecchio col quale ha stabilito la fissazione del carbono dell'acido carbonico atmosferico.

Nella formazione del legnoso, dell' amido, della gomma e dello zucchero, si ammette generalmente che l'acqua si combini al carbono fissato dalle piante, senza subire alcuna decomposizione.

La produzione della cera, degli olj volatili e del caoutchouc nelle piante, ci dimostra che esse posseggono la facoltà di decomporre anche l'acqua, giacchè l'idrogeno di queste sostanze non può esser fornito che dall'acqua. D'altronde, De Humboldt ha osservato che alcuni funghi posseggono la facoltà di decomporre l'acqua, sviluppandone l'idrogeno allo stato puro, e Milne-Edwards e Colin hanno fatto vedere che i rami del Polygonum Tinctorium producono lo stesso fenomeno.

## *Assimilazione dell' azoto.*

Le esperienze sullo sviluppo delle vecce in vasi chiusi dimostrano che queste piante prendono dell' azoto all' aria. Il trifoglio e il tartufo bianco fatti ve-

(1) Ecco alcuni degli argomenti di cui s'è valso Liebig perprovare il suo assunto.

Se l'acido ulmico è assorbito dalle piante allo stato d'ulmato, è chiaro che la quantità degli ossidi metallici contenuti nelle ceneri dei vegetabili, dovrà servire a indicare quella dell' acido ulmico col quale essi erano uniti, ammettendo che l' acido ulmico abbia per tutti gli ossidi metallici la stessa capacità di saturazione che ha per la calce. Ora, dalle esperienze di Berthier si ricava, che 500 chilogrammi di legno di pino secco somministrano 2 chilogrammi di ceneri pure, che 50 chilogrammi di queste ceneri contengono, deduzion fatta dal cloruro di potassio e dal solfato di potassa, 26 chilogrammi di ossidi basici, come la potassa, la soda, la calce, la magnesia, l'ossido di ferro e l' ossido di manganese. Di più, 2500 metri quadri di foresta somministrano annualmente, termine medio, 1323 chilogrammi di legno di pino, contenente 2,8 chilogrammi di ossidi metallici basici. Infine, dalle esperienze di Malaguti e di Sprengel si ricava, che 0,5 chilogrammi di calce si combinano con 5,45 chilogrammi d'acido ulmico: gli ossidi salificabili aveano dunque potuto introdurre negli alberi 30,5 chilogrammi d'acido ulmico, i quali, se ammettiamo che l'acido contenga 58 p °/₀ di carbone, corrispondono a 45,5 chilogrammi di legno secco. Ma questo numero differisce immensamente da quello che esprime la quantità di legno che la stessa terra ha dato, cioè 1325 chilogrammi.

D'altronde, l'opinione che gli ossidi metallici contenuti nelle ceneri delle piante abbiano contribuito all' assimilazione dell'acido ulmico, cade da per se, quando si pensa che la cenere di un gran numero di piante, (come p.es. le graminacee) non contiene dei carbonati alcalini, ma invece dei silicati alcalini. Se la potassa avesse servito a sciogliere l' acido ulmico, in qual modo la silice si sarebbe introdotta in queste piante?

Si può anche giungere alle stesse conclusioni, valutando la quantità d'acqua che può essere assorbita dalle piante, sopra una determinata superficie di terreno. A Erfurt, uno dei paesi più fertili della Germania, sopra una superficie di un piede quadro, cadono, secondo Schnebler, 9 chilogrammi di pioggia durante i mesi di aprile, maggio, giugno e luglio. Per conseguenza, un terreno dell'estensione di 40000 piedi quadri riceve 360000 chilogrammi d' acqua piovana. Ammettiamo che tutta quest' acqua sia assorbita dalle radici d' una pianta annua, che si sviluppi e fruttifichi nello spazio di quattro mesi, in modo che dopo aver traversato le varie parti della pianta quest' acqua si evapori completamente attraverso le foglie.

Supponiamo inoltre che le acque piovane non penetrino nelle radici che dopo essersi antecedentemente saturate d' ulmato di calce, il sale più ricco d'acido ulmico. Ora, nelle circostanze più favorevoli, non potrà essere assorbito dalle piante di una superficie di 40000 piedi quadri che 150 chilogrammi d'acido ulmico, giacchè una parte d'ulmato di calce esige per disciogliersi 2400 parti d' acqua: dunque 360000 chilogrammi d'acqua potranno sciogliere 150 chilogrammi. Si sa, di più, che in un campo della superficie indicata crescono 1290 chilogrammi di grano, (cioè a dire semi e paglia, non comprese le radici) ovvero 10000 chilogrammi di barbabietole. È facile scorgere che i 150 chilogrammi d'acido ulmico che possono essere assorbiti, non bastano a renderci conto del carbone contenuto in queste considerevoli quantità di piante.

Digitized by Google

getare nelle stesse circostanze offrono lo stesso genere di azione. Esistono però molte piante, che non presentano la facoltà d' impadronirsi dell' azoto dell' aria. Tali sono p. es. le cereali, nelle quali lo sviluppo dei principj azotati è in proporzione della quantità d' ingrasso animale che hanno ricevuto.

Perciò le piante sotto questo rapporto possono dividersi in due sezioni distinte:

1°. Quelle che assorbono l' azoto dell'aria·

2°. Quelle che sono incapaci di assorbirlo.

Fino ad ora s'ignora completamente in quali circostanze ed in quale stato l'azoto dell' aria si fissa nelle piante.

Si può supporre che entri direttamente nei loro organi, ammettendo che alcune delle loro parti sieno atte ad assorbirlo in natura, o che vi sia portato dall' acqua che tiene costantemente disciolta dell' aria, e che è assorbita dalle radici.

In quanto alle piante che ricusano di assorbire l'azoto dell'aria, è ormai provato che prendono questo principio dell' ammoniaca, che allo stato di sale volatile trovasi sparsa nell' atmosfera, e che vien quindi dalle acque piovane trasportata nel suolo. Una pianta della classe di quelle che non assorbono l'azoto dell' aria, può germogliare e vegetare con aumento notevole de'suoi principj azotati, nella polvere di carbone innaffiata semplicemente con acqua di pioggia.

L'ammoniaca che esiste nell' atmosfera, proviene dalla putrefazione delle sostanze azotate; si sviluppa in gran parte allo stato di carbonato, ovvero si combina all'acido carbonico dell' aria per formare un sale volatilissimo e talmente solubile che ogni condensazione del vapore acquoso atmosferico lo precipita. Perciò, le acque di pioggia contengono ordinariamente questo sale, e specialmente quando le piogge si succedono a grandi intervalli, come nell'estate. Liebig s' è assicurato che l'acqua stillata intorbida costantemente il sotto acetato di piombo, a motivo del carbonato d'ammoniaca che contiene. L' acqua di pioggia acidulata con acido solforico e idroclorico, ed evaporata a secchezza, lascia un residuo, che trattato con della calce sviluppa dell' ammoniaca.

La prova più decisiva in favore dell'azione nutritiva dell'ammoniaca ci è offerta dall' influenza degl' ingrassi animali sulla cultura delle cereali e dei foraggi.

Gl'ingrassi non agiscono che in grazia dell' ammoniaca che producono. È stato osservato, che innaffiando certi punti di un campo con una soluzione di solfato di ferro e di ammoniaca ottenuto dallo sterco di cavallo i siti innaffiati distinguevansi da quelli che non lo erano pel considerevole accrescimento delle piante. Alcune lettere tracciate dall' ingrasso erano visibili a grandissima distanza durante l'epoca della vegetazione. L'influenza del solfato di ferro è dovuta alla decomposizione che questo sale subisce in presenza dell' ammoniaca dell' ingrasso animale, in conseguenza della quale si forma del solfato ammoniacale, che essendo fisso alla ordinaria temperatura, non si perde nell'aria, ma cede a poco a poco tutta la sua ammoniaca alle piante. Nel cantone dei Grigioni questo metodo d' ingrasso è messo in uso con molto profitto: in altri luoghi al solfato di ferro si sostituisce il solfato di calce.

Sulle coste del Perù, il suolo, che è per se stesso sterilissimo, è reso fertile per mezzo d' un ingrasso chiamato *Guano*, che vien tratto da varie isole del Mare del Sud. Esso consiste in un ammasso di escrementi, che innumerevoli uccelli acquatici vi depositano durante l'epoca dell'incubazione; e le sue preziose qualità sono dovute all' abbondanza de' sali ammoniacali che contiene, consistenti in urato, ossalato, fosfato e carbonato d'ammoniaca. Gli escrementi dell'uomo devono riporsi fra i più ricchi in prodotti ammoniacali; perciò il prodotto dei bottini è ricercato con grande avidità dagli agricoltori.

La fugacità dei prodotti ammoniacali è ordinariamente cagione che gl' ingrassi animali non producano ad una vegetazione circoscritta tutto quell' utile di cui sarebbero capaci.

Però, abbiamo indicato alcuno dei mezzi di cui l'agricoltore si potrebbe valere per fissare sul suo terreno tutto l'azoto degli ingrassi di cui può disporre. E qui ci sia permesso osservare, come a ragione sia stato più volte biasimato una pratica comune ai nostri agricoltori, consistente nel tenere lungamente esposto all' aria il letame, prima di spargerlo sul terreno. È chiaro che per tal pratica il letame lascia evaporare l' ammoniaca che contiene, e

perde in conseguenza il suo principio più prezioso.

Mentre la fugacità de' prodotti ammoniacali è tanto nociva agl' interessi particolari dei coltivatori, è altrettanto utile agl'interessi della intiera vegetazione della terra, e perfettamente d'accordo colle vedute della creazione. L'ammoniaca, volatilizzandosi nell'aria, è trasportata dai venti e sparsa con assai grande uniformità nell' atmosfera, in modo che la sua azione benefica non è limitata ai luoghi dove si sviluppa in grande abbondanza, ma è invece divisa equamente nelle varie contrade del mondo.

## *Principj inorganici delle piante*

L' acido carbonico, l' ammoniaca e l' acqua sono dei corpi indispensabili a tutte le piante, perchè contengono gli elementi di cui si compongono i diversi loro organi. Non pertanto, per lo sviluppo di certe parti destinate a delle funzioni particolari, le piante esigono ancora degli altri principj, i quali sono loro offerti dal regno minerale, e si ritrovano nelle loro ceneri, ma spesso in stato di alterazione.

Vi sono delle piante che possono vivere e prosperare senza prendere dal suolo alcun principio minerale; così p. es. vediamo vegetare la *Tillantia flos aeris* sospesa nell'aria, senz'altro alimento che quello che le presenta l' atmosfera: lo stesso fenomeno ci viene offerto dal *Ficus australis*, dalla *Scilla maritima* ec. ec.

Le sostanze minerali penetrano nelle piante allo stato di soluzione nell'umidità del terreno, ed una volta assorbite possono conservarsi allo stato liquido, ovvero solidificarsi, sia coll'evaporazione dell'acqua che le teneva disciolte, sia, quando sono basiche, per l' incontro di qualche acido col quale abbiano la facoltà di combinarsi e di formare un sale insolubile, che resta fisso nella pianta nel luogo in cui s' è formato.

La sede principale de' sali minerali nelle piante è la scorza, e ciò perchè in essa l'evaporazione si fa più attivamente che nelle altre parti.

La quantità dei principj minerali nei vegetabili è in proporzione dell' attività della vegetazione, la quale determina il passaggio di una più grande quantità di acqua, e in conseguenza di sostanze minerali disciolte.

La quantità di quelle che restano in soluzione nell' interno della pianta varia in diverse epoche; quella delle insolubili va aumentando coll' età.

Le sostanze minerali che si riscontrano più comunemente nelle piante sono la potassa, la soda, la calce, la magnesia e la silice; qualche volta vi si trova un poco di ferro e di manganese, raramente dell'allumina. La maggior parte di questi corpi possono essersi qualche volta introdotti allo stato di combinazione con certi acidi minerali, come gli acidi solforico, fosforico ec. ec. Coll' acido carbonico la combinazione può aver luogo all' esterno come nell' interno della pianta. La silice e l'allumina devono molto probabilmente introdursi nelle piante allo stato di combinazioni alcaline. I silicati alcalini sono così facilmente decomponibili dagli acidi i più deboli e perfino dalla gomma, che non deve meravigliare se spesse volte si trova della silice allo stato libero nell'interno dei vegetabili.

Egli è chiaro che la natura dei principj minerali contenuti nelle piante è sempre in rapporto con quella del suolo ove crebbero, in quanto che il vegetabile non può contenere se non ciò che gli offre il terreno; ma esso non è però indifferente per le diverse sostanze minerali del suolo, che anzi presenta generalmente per alcuni, una facoltà elettiva molto distinta. Le salsole, le salicornie e molte altre piante che crescono sulle rive del mare contengono molta soda, proveniente dal cloruro di sodio dell'acqua marina, ed esse non crescono in verun altro sito dell'interno dei continenti, se non presso le saline, perchè ivi ritrovano il sal marino. Esso è dunque necessario alla loro esistenza, ed esse non se ne impadroniscono perchè lo trovano nei luoghi ove vegetano, ma crescono in questi perchè ve lo riscontrano.

Le graminacee, i cui semi servono all' uomo di nutrimento, lo seguono per così dire come un animale domestico, perchè hanno bisogno per prosperare di una quantità abbondante di fosfato di magnesia e d' ammoniaca, che ritrovano negli escrementi dell'uomo e degli animali domestici.

Certe famiglie molto naturali di piante

contengono nei loro tessuti le stesse sostanze minerali, per cui dobbiamo concludere che la presenza di queste ha un rapporto coll' organizzazione vegetabile. Quella delle graminacee ne offre un doppio esempio: i frutti di queste piante allo stato perfetto contengono assai abbondantemente del solfato di magnesia e di ammoniaca, mentre i loro fusti contengono quasi senza eccezione della silice, che incrosta la loro epidermide e i loro nodi. È a questa silice che la paglia deve la rigidità e la durezza che le sono proprie, e la facoltà di conservarsi lungamente senza alterarsi.

Tuttavia accade sovente che le stesse piante crescendo in terreni diversi non presentano più gli stessi sali. Questo fatto, secondo Liebig, proviene da ciò che certe basi possono rimpiazzarne altre nello stesso vegetabile, e sono quelle che sono suscettibili d'entrare in combinazione cogli stessi acidi vegetabili. Egli pensa, di più, che le proporzioni di questi acidi nei vegetabili vanno soggette ad una certa fissità e che in conseguenza le basi che vi si combinano, benchè differenti a seconda del suolo, sono non di meno presso che equivalenti.

Perciò, dobbiamo ritenere che le sostanze minerali hanno una funzione importante nell' organismo vegetabile, che la loro qualità e la loro quantità sono in un certo rapporto coi bisogni di questo, costante per una data pianta o per una certa classe di piante.

## CAPITOLO II.

# Fenomeni di combustione nelle piante

Abbiamo veduto che il carattere generale dei fenomeni della nutrizione vegetabile, è quello di un azione riduttiva, la quale è favorita dalla luce solare, ed ha per effetto principale la fissazione del carbono dell'acido carbonico e dell' idrogeno dell'acqua. In certi periodi del loro sviluppo, le piante non vanno più soggette a questa legge, ma presentano dei fenomeni di natura intieramente opposta. Durante la germogliazione, la fioritura e la fecondazione, le piante non funzionano più come apparecchi riduttori relativamente ai principii nutritivi che loro presenta l'atmosfera, ma bruciano invece del carbono e dell'idrogeno, e producono acido carbonico ed acqua. Vedremo fra breve che questo stesso effetto si produce nella respirazione animale; perciò nelle circostanze indicate, la pianta si ravvicina all'animale sotto il punto di vista de' suoi rapporti coll' aria.

Se si espongono dei fiori all' azione dell' aria e della luce sotto una campana chiusa, l'aria della campana non tarda a divenire atta a intorbidare l'acqua di calce, a motivo dell' acido carbonico che i fiori hanno prodotto; di più la sua produzione è accompagnata da uno sviluppo considerevole di calore. Questo fenomeno così rimarchevole fu osservato la prima volta da Lamark nel 1777 sull'*Arum Italicum*, ed è stato poi costatato da Sennebier e da varj altri naturalisti su diverse altre specie di *Arum*.

Adolfo Brogniart, ripetendo recentemente queste osservazioni sulla *Colocasia odora*, s'è assicurato che la temperatura dei fiori di questa pianta s'innalza ogni giorno, per una specie di accesso febbrile, molto al di sopra della temperatura dell'ambiente; che il massimo di questo riscaldamento accade fra il mezzogiorno e le quattro; e che allora il fiore presenta una temperatura superiore a quella dell' atmosfera di 10 a 12 gradi.

Alcuni naturalisti Olandesi hanno determinato che questo fenomeno si produce nell'ossigeno, ma non accade più nell'azoto: esso presenta dunque tutti i caratteri di una vera combustione.

Anche i frutti, quando cominciano a maturare, sviluppano dell'acido carbonico, ma tal fenomeno si riproduce con maggiore evidenza nella germogliazione dei semi. Ciò spiega perchè l'aria de' magazzini del grano si vizia sì facilmente quando vi penetra l'umidità, e perchè non di rado accadono degli accidenti di asfissia nei germinatoj dei fabbricanti di birra.

Questi fatti così evidenti non lasciano più alcun dubbio sulla facoltà che hanno le piante in alcune epoche della loro vita di bruciare il carbono di alcuno dei loro

organi; ma è anche provato che nelle stesse circostanze esse bruciano ancora dell' idrogeno.

Boussingault ha istituito delle analisi rigorose sui semi di trifoglio, prima e dopo la loro germogliazione, ed ha ottenuto i seguenti resultati.

| | Carbono: | Idrog. | Azoto | Osssigeno |
|---|---|---|---|---|
| 1000 p. di semi di trifoglio contenenti . . . . . | 508. | 60. | 72. | 360. |
| si riducono colla germogliazione a. . . . . | 480. | 59. | 74. | 319. |
| e dopo lo sviluppo delle foglie seminali a . . . | 394. | 50. | 72. | 317. |

Sembra che nella vita delle piante, certi principj particolari sieno specialmente destinati a somministrare il carbono che è necessario allo sviluppo del calore che accompagna l'esercizio delle funzioni di cui abbiamo discorso. È almeno un fatto, che il compimento di queste funzioni è seguito dalla disparizione di tali principj. Così per esempio, nella germogliazione dei semi delle cereali, vediamo sparire la fecola e ad essa subentrare la gomma e lo zucchero, che poscia spariscono a lor volta colla produzione dell'acido carbonico. Nella germogliazione delle patate, gli stessi fatti si riproducono. Dei fenomeni simili accompagnano la fecondazione della canna da zucchero, della barbabietola, della carota ec: è impossibile trovare in queste piante la minima traccia di zucchero, dopo la loro fecondazione. La fioritura della veccia, come ha osservato il Prof. Piria, è segnalata dalla disparizione completa dell'asparagina, che si produce sì abbondantemente in tutte le parti di questa pianta; e la maturazione dei frutti è caratterizzata dallo sparire degli acidi che cagionavano il loro sapore acerbo.

## CAPITOLO III.

# Nutrizione degli animali

Gli animali non hanno bisogno per nutrirsi di prendere il loro alimento dall'atmosfera o dall'acqua; essi lo trovano già formato nei vegetabili. Difatto, i carnivori si nutrono degli erbivori, e questi, come indica il loro nome, si alimentano a spese delle piante. Trattando della respirazione animale vedremo, che l'ossigeno, che è l' agente di questa funzione, non si deve considerare minimamente come elemento di nutrizione, ma invece come un mezzo di cui si serve la natura per espellere dall' organismo animale certi principj, la presenza dei quali sarebbe nociva alla vita. Gli erbivori trovano già formate nelle piante quelle sostanze organiche che hanno bisogno di assimilare per la formazione dei loro organi. La carne muscolare di un erbivoro, i suoi tessuti, i suoi umori, sono composti di poche sostanze che noi conosciamo, cioè la fibrina, l'albumina, la gelatina, il caseo e le sostanze grasse. Ora, poichè ritroviamo tutte queste sostanze già formate nei vegetabili, è ragionevole l' ammettere che l'erbivoro assimili direttamente queste sostanze senza decomporle. Abbiamo visto che il glutine, che si estrae dalla farina del grano, contiene delle sostanze grasse, del caseo, della glutina, della fibrina ec.; esso è dunque un' eccellente alimento vegetabile, perchè racchiude, in proporzioni abbondanti, la maggior parte degli elementi di nutrizione necessarj al mantenimento degli animali erbivori. È a questa sostanza che il pane deve le sue qualità eminentemente nutritive.

La nutrizione dei carnivori differisce soltanto in apparenza da quella degli erbivori; del resto essi nutronsi delle stesse sostanze, ma solo le prendono dal regno animale invece di attingerle dal vegetabile. La fibrina, l' albumina, la caseina e le sostanze grasse vegetabili che gli erbivori

hanno assimilato e accumulato nei loro organi, passano in quelli dei carnivori.

La natura adunque si serve degli erbivori come di un mezzo per trasmettere ai carnivori le sostanze alimentari che i vegetabili hanno creato.

Gli erbivori estraggono, per così dire, queste sostanze dalle piante, rigettando le parti di queste che non possono servire a nutrirli; perciò il loro cibo è molto voluminoso, e i loro organi digerenti estremamente sviluppati. I carnivori invece hanno uno stomaco semplicissimo, e l'intestino molto corto, perchè il loro cibo ha poco volume ed è costituito quasi intieramente di elementi nutritivi.

Nei mammiferi, i carnivori nella prima epoca della loro vita hanno un modo di nutrizione identico a quello degli erbivori. Il latte dei primi non differisce essenzialmente da quello degli erbivori; vi si riscontrano gli stessi principj: la caseina, l'albumina e le sostanze grasse. Questi principj sono presso a poco gli stessi di quelli che costituiscono gli alimenti sì dell'una che dell'altra classe di animali; perciò il latte è un equivalente del cibo dei mammiferi, e rimpiazza negli uni il nutrimento animale, negli altri il nutrimento vegetabile. Questo fatto è pure una prova assai convincente della identità delle due specie di alimento.

Bisogna pertanto osservare che il carnivoro non mangia che delle sostanze azotate e delle grasse, e invece l'erbivoro consuma ancora assai abbondantemente delle sostanze amilacee, dello zucchero, della gomma ec. ec. Queste ultime sostanze non servono però all'assimilazione; esse sono destinate soltanto a produrre il calore di cui l'animale ha bisogno pel mantenimento della vita, sia bruciando immediatamente, sia costituendo l'alimento di riserva della respirazione. È indubitato che tali principj godono della facoltà di trasformarsi in sostanze grasse, in circostanze che si realizzano costantemente nell'organismo animale. Pelouze e Gelis hanno provato che lo zucchero sotto l'influenza della caseina può trasformarsi in acido butirrico; Dumas e Milne Edwards si sono assicurati che la cera delle api può formarsi in questi animali, anche quando non si nutrono che di zucchero; ed infine il Principe Bonaparte ha osservato che l'acido valerianico che ha immense analogie cogli acidi grassi si produce nella fermentazione della fecola del grano, in circostanze non ancora studiate, ma che meritano certamente di esserlo.

Da quanto si è detto fin qui sulla nutrizione animale possiamo concludere che gli animali trovano le sostanze alimentari già formate nei vegetabili, che gli erbivori assimilando queste sostanze servono a trasmetterle ai carnivori, che l'organismo animale è incapace di creare alcuna sostanza nutritiva, ma può solo far subire ad alcune una certa trarformazione, come p. es. cambiare in grasso le sostanze amilacee e le zuccherine. Consegue anche dalle cose anzidette, che pel mantenimento degli animali è necessario un nutrimento azotato, e che la gomma, l'amido e lo zucchero sono incapaci di alimentare la vita.

## CAPITOLO IV.

# Respirazione animale

L'animale nella sua respirazione assorbe dell'ossigeno, produce dell'acido carbonico, dell'acqua, del calore, della elettricità, e perde del carbone e dell'idrogeno. Questo fenomeno accade in tutta la serie animale, e l'esperienza lo dimostra.

L'aria rinchiusa in cui un'animale ha vissuto lungo tempo è carica d'acido carbonico. Se per mezzo di un tubo facciamo gorgogliare nell'acqua di calce dell'aria che esce dai nostri polmoni, non tarda a manifestarsi un'intorbidamento considerevole. Gli animali a sangue freddo presentano la stessa proprietà. Una ranocchia, degl'insetti, delle lumache racchiusi in recipienti pieni di aria producono delle quantità apprezzabili d'acido carbonico. I pesci agiscono colle loro branchie sull'aria che l'acqua tiene disciolta, nel modo stesso che gli animali terrestri agiscono col loro polmone sull'aria libera: essi emettono pure dell'acido carbonico, ma in quantità assai più deboli.

Questi fenomeni di combustione si manifestano subito che apparisce la vita animale, ed è molto interessante osservare di quali artifizj si vale la natura onde ri-

Digitized by Google

produrli nei germi animali appena sviluppati. Nell' uovo degli uccelli, il torlo è più leggiero dell' albumina e ne occupa quindi costantemente la parte superiore, qualunque sia la sua posizione. La cicatricula è la parte più leggiera del torlo, e va costantemente ad applicarsi sulle pareti dell'uovo che sono perfettamente permeabili all' aria, e i vasi sanguigni del pulcino risentono in conseguenza l' influenza vivificatrice di questo fluido.

Negli animali ovovivipari, nei quali il feto non è in rapporto diretto nè colla madre, nè coll' aria esterna, l'ossigeno è messo in rapporto con esso per mezzo di un meccanismo della stessa natura. La sezione verticale di una vipera allo stato di gestazione, mostra che il polmone occupa quasi tutta la lunghezza del corpo, dai due lati della colonna vertebrale, e che l' ovidutto è situato immediatamente al di sotto verso la faccia addominale, dimodochè nello stato di riposo dell' animale, le uova vanno ad applicarsi ai polmoni, colle stesse particolarità indicate per l'uovo degli uccelli, cioè a dire presentando il germe all'azione dell'aria, che in questo caso gli giunge per l'intermezzo del polmone, attraverso le sottilissime fibre dell' ovidutto. Queste condizioni si riscontrano d' altronde in tutti i serpenti, e ciò spiega come alcuni di questi allo stato di schiavitù divengono ovovivipari, e invece di covare le loro uova, come fanno quando sono liberi, partoriscono dei piccoli viventi.

Tutti questi fatti provano in modo evidente che nella scala animale, dall'uomo fino al germe, i processi della vita si compiono per un assorbimento di ossigeno ed una esalazione di acido carbonico.

Secondo alcuni esatti esperimentatori, l' ossigeno che sparisce nella respirazione dell' uomo è sempre un poco più considerevole di quello dell' acido carbonico prodotto. Ciò sta a indicare che una parte dell' ossigeno è impiegata alla combustione di altri materiali oltre il carbone, e specialmente a quella dell' idrogeno per formare dell' acqua. Quello che è certo si è, che la quantità d' acqua che si forma in questa guisa nel sangue è piccolissima, ed in alcune classi di animali, come p. es. negli uccelli, è nulla, giacchè si osserva che nell' aria da questi espirata la quantità di ossigeno sparita è sensibilmente la stessa di quella dell' acido carbonico prodotto. La maggior parte dell' acqua che il sangue trascina e che si esala dalla superficie del polmone e della pelle, ha un' altra origine: essa v'è portata in parte già formata dalle bevande di cui gli animali fanno uso, e in parte vi si forma per la combustione del carbono di certi materiali assorbiti, la composizione dei quali resulta, come quella delle sostanze amilacee, dalla combinazione del carbono con uno o più equivalenti di acqua.

Dulong s'è assicurato, che nella respirazione dei carnivori, la proporzione di ossigeno che sparisce senza essere rimpiazzato dall' acido carbonico è molto considerevole. Questo fatto dipende probabilmente da ciò, che nei loro alimenti l' idrogeno è in eccesso rapporto all' ossigeno.

Lavoisier e Laplace furono i primi ad osservare che i fenomeni della respirazione animale sono perfettamente paragonabili a quelli della combustione, cioè che l' ossigeno atmosferico, agendo sul sangue ne brucia parte degli elementi, per sviluppare il calore di cui l' animale ha bisogno: però essi supponevano che tal combustione si operasse immediatamente negli organi respiratorj; ma il nostro Spallanzani dimostrò inseguito, con una convincentissima esperienza, che tale opinione non era giusta. Egli pose una ranocchia nell' idrogeno perfettamente puro, dopo averla compressa sotto il mercurio onde espellere tutta l' aria de'suoi polmoni, ed osservò che dopo alcune ore si riscontrava nella campana una quantità notevole di acido carbonico. Egli è chiaro che quest'acido preesisteva nel corpo della rana, poichè l' idrogeno non ha potuto formarlo, ma l'ha invece spostato. Perciò, nei polmoni non accade che un' assorbimento di ossigeno, ed una espirazione di acido carbonico e d' acqua, ed il fenomeno di combustione si opera nel torrente della circolazione.

Dumas, che s'è molto occupato della respirazione animale nei suoi rapporti colla chimica, e quindi Andral e Gavarret hanno determinato la quantità di acido carbonico che si esala in un tempo determinato dal polmone dell'uomo, sia allo stato di salute che di malattia.

A quest'uopo si sono serviti di un apparecchio, l' idea del quale appartiene a

Digitized by Google

Dumas. Esso consiste in una maschera impermeabile capace di applicarsi fortemente sulla bocca, ed assai vasta per contenere una intiera espirazione; a questa maschera è connesso un lungo tubo flessibile, che comunica con dei palloni di vetro nei quali è stato fatto precedentemente il vuoto. L'individuo che si sottopone all'esperienza, deve servirsi di quest' apparecchio, aspirando colle narici ed espirando colla bocca.

I palloni sono muniti di robinetti graduati, che apronsi a poco a poco onde moderare l'assorbimento, in modo che la respirazione si effettui liberamente e senza sforzo.

In questa guisa si è potuto raccogliere ed esaminare l'aria emessa dai polmoni, e si è giunti ai resultati seguenti. Un fanciullo maschio di otto anni brucia in un ora cinque grammi di carbono. Questa quantità s'è inalzata, per gradi intermedj, fino ad otto grammi e mezzo, presso un giovinetto di quindici anni.

A sedici anni, nello stesso spazio di tempo, ne sono stati consumati 10 gr, 8; poi questa quantità s'innalza a 11gr,4 da 18 a 20 anni, e a 12 gr. nel periodo di vita compreso tra venti e quarant'anni. Da quaranta a sessant'anni, la quantità d' acido carbonico emesso in un'ora non è più rappresentata che da 10gr,1 di carbono; da sessanta ad ottanta è rappresentata da 6 gr. 2, ed infine presso un vecchio di cento-due anni, soltanto da gr 5,9.

Seguendo ora nella donna le variazioni dell'acido carbonico emesso nella respirazione, troviamo primieramente, che nella fanciullezza, dall'età di 8 anni fino all'epoca della pubertà, questa quantità va continuamente crescendo, come accade pei fanciulli maschi; appena giunge la pubertà, si presenta un fenomeno dei più rimarchevoli: l' accrescimento della esalazione dell' acido carbonico si arresta ad un tratto; e mentre nell'uomo tale esalazione va aumentando considerevolmente fino all'età virile, nella donna resta stazionaria fintantochè la mestruazione non cessa.

Durante questo periodo della vita, mentre sono d' altronde in pieno vigore, le donne non consumano che 6 gr, 4 di carbono per ora, precisamente come nella loro fanciullezza. Appena la donna cessa di essere mestruata, la quantità d' acido carbonico che esala dal polmone aumenta ad un tratto; e presso le donne di 38 a 49 anni, che hanno cessato di esser mestruate, si vede la quantità di carbono che rappresenta quella dell'acido carbonico inalzarsi da 6 gr, 4 a 8 gr, 4, poi a misura che l' età avanza diminuire nuovamente.

Quando, in una giovine donna, il mestruo cessa accidentalmente, si vede tosto aumentare l'esalazione dell' acido carbonico, lo stesso si osserva nelle donne incinte. Dunque, nella donna, il fenomeno del mestruo è accompagnato costantemente da una diminuzione di sviluppo d'acido carbonico dal polmone.

L' azoto dell'aria non è assorbito dagli animali nel fenomeno della respirazione. Ciò è sì vero, che Rutteford, scuopritore dell'azoto, si valeva della respirazione degli animali per estrarre questo gas dall'aria.

Dulong e Despretz hanno invece osservato in molti casi una notevole esalazione d'azoto nella respirazione. Boussingault ha fatto vedere che questa esalazione di azoto doveva aver luogo, poichè negli escrementi e nell' orina non si ritrova la totalità dell'azoto fornita dagli alimenti.

Ma la quantità più considerevole d'azoto che gli animali rigettano dal loro corpo, esiste certamente nell' orina. Nell' orina dell'uomo e dei mammiferi carnivori, quest'azoto è principalmente allo stato di urea; nei mammiferi erbivori allo stato di acido ippurico; negli uccelli e nei rettili, a quello d'acido urico.

Alcune esperienze di Dumas e Prevost, ripetute da Mitscherlich, Vauquelin, Tiedmann e Marchand, stanno a dimostrare, che l'urea e gli altri principj azotati della orina dei varj animali, non si formano direttamente nei reni, ma invece nella massa del sangue. Questi esperimentatori privarono un cane di uno de'suoi reni, ed osservarono, che l'animale risanava perfettamente e continuava a vivere, ma che moriva dopo uno o due giorni quando gli venivano tolti ambedue i reni, e che allora il suo sangue presentava una quantità considerevole di urea. È forza dunque concludere, che l'urea si forma nel sangue, e che l' ufficio dei reni consiste nel separarla continuamente da questo fluido per rigettarla dall'organismo.

La produzione della urea nel sangue è un fenomeno che si lega con quello della

respirazione. Essa formasi certamente per un' incompleta combustione dei materiali azotati che l' assorbimento trasporta nel sangue.

La combinazione più semplice che l'azoto può formare è l'ammoniaca, ma questo corpo non avrebbe potuto esistere nell'organismo senza nuocervi, atteso la sua natura alcalina. Perciò, la natura ha dovuto metterla in rapporto coll' acido carbonico, ed eliminare da tale combinazione un equivalente d'acqua, per trasformarla in urea, che essendo inerte e solubile, può passare senza il minimo danno nel torrente della circolazione.

Quest'ammirevole relazione esistente fra la secrezione orinaria ed i fenomeni della respirazione, è stata stabilita dall'esperienza. È facile giudicarne dal quadro seguente, in cui sono poste a confronto le quantità medie dell'urea separata in 24 ore, e del carbono bruciato in un' ora, da degl' individui presso a poco della stessa età.

| | Urea separata in 24 ore | Carbono bruciato ogni ora |
|---|---|---|
| Fanciulli di 8 anni | gr, 13,5 | 5 grammi |
| Uomini | 28,1 | 11,0 |
| Donne | 19,1 | 6,3 |
| Vecchi | 8,1 | 7,4 |

Simon e Lehmann hanno provato con esperienze dirette, che dopo un' esercizio violento, la quantità d'urea aumenta nell'orina; e ciò dipende certamente da ciò, che allora la respirazione si effettua più attivamente.

L'acido urico, più ricco in carbono dell'urea, si riscontra di preferenza nelle orine degl' individui la respirazione dei quali è meno attiva, come per es. negli etici.

I rettili, la cui respirazione è lentissima, secretono un'orina che consiste quasi intieramente in acido urico. Anche l' orina degli uccelli è carica d' acido urico; ma in essi la produzione di questo corpo non dev' essere attribuita alla poca attività della respirazione, chè anzi gli uccelli sono gli animali nei quali questa funzione è più sviluppata; ma appunto per questo motivo, una porzione de' materiali azotati del loro sangue è completamente bruciata, e l'azoto se ne sviluppa allo stato libero, mentre l'altra porzione, che lo è incompletamente, è rigettata allo stato di acido urico. Gli uccelli sono dunque gli animali che esalano la maggior quantità d' azoto allo stato libero, e le esperienze di Dulong e Despretz lo dimostrano.

Dai fatti fin qui esposti dobbiamo conciudere, che il fenomeno della respirazione animale consiste in una lenta combustione che l'ossigeno atmosferico opera sui materiali del sangue, e i cui prodotti consistono in acqua, acido carbonico ed urea.

È una questione sommamente importante per la fisiologia, quella di sapere d'onde proviene il combustibile incessantemente consumato nella respirazione. I più illustri fisiologi ammettono, che tutti i materiali che passano nel sangue, sono assimilati dall' organismo, per essere distrutti in seguito a poco a poco. Dumas non ammette questa opinione, ma suppone invece, che una gran parte delle sostanze rese solubili dalla digestione e versate nel sangue, servano immediatamente a produrre la combustione di cui ha bisogno la vita animale.

A parer suo, la digestione ha due oggetti essenziali, cioè la riparazione dei materiali del sangue consumati nella respirazione, e la restituzione delle parti dell' organismo che l' esercizio della vita distrugge. Nell' ipotesi di Dumas, la restaurazione del sangue è, di questi due intenti della digestione, quello che consuma la maggior quantità dei prodotti tratti dagli alimenti; e sono le sostanze non assimilabili, come lo zucchero, la fecola e le materie grasse, che vengono destinate a quest' ufficio.

## *Calore animale*

Il calore animale era considerato da Laplace e Lavoisier, come dovuto intiera-

mente alla combustione che accade nel sangue nella respirazione.

Le esperienze di Dulong e Despretz, aventi per oggetto la misura del calore animale nei suoi rapporti colla respirazione, confermano tali vedute. Questi due fisici si sono serviti di un calorimetro ad acqua, nell' interno del quale introducevano l' animale, e di due gasometri destinati l' uno a fornire, l' altro a ricevere l' aria necessaria alla respirazione di questi. Su cento parti di calore assorbito dal calorimetro, Dulong, operando sull' acqua, ha trovato, che la combustione del carbone o dell' idrogeno nella respirazione, ne rappresenta 75 a 80. — Il resto è da lui attribuito ad una causa incognita. Despretz, operando sul mercurio, ha raccolto più completamente l' acido carbonico somministrato dalla respirazione, e su cento parti di calore indicate dal calorimetro, ha trovato, che la respirazione ne rappresenta 80 o 90.

I resultati di queste esperienze starebbero a dimostrare, che $^1/_5$ o $^1/_{10}$ del calore prodotto dagli animali deve la sua produzione ad una causa estranea alla respirazione; ma Dumas fa osservare, che questa differenza dev' essere attribuita ad un vero raffreddamento, cui vanno soggetti gli animali sottoposti all' esperienza. Infatti, sono gli animali dei quali la temperatura propria è più alta, e quelli che si raffreddano più facilmente, che hanno presentato gli eccessi di tal differenza. Si sa infatti, dalle esperienze di Milne Edwards, che i giovani animali perdono molto più facilmente degli adulti una porzione del loro calore.

Ecco il quadro delle esperienze di Despretz, in cui si osservano tali resultati.

| | | Calore prodotto dalla respirazione. | Calore raccolto dal calorimetro. |
|---|---|---|---|
| Animali giovani | due piccoli cani di cinque settimane | 100 | 135 |
| | una cagna di otto mesi | 100 | 135 |
| Animali adulti della temperatura di 42° a 43°. | quattro gazze | 100 | 133 |
| | quattro civette | 100 | 133 |
| | tre piccioni | 100 | 126 |
| | un gallo | 100 | 125 |
| Animali adulti della temperatura di 38° a 39° | gatto di due anni | 100 | 123 |
| | cagna di due anni | 100 | 123 |
| Animali adulti dalla temperatura di 35° a 36° | coniglio maschio | 100 | 115 |
| | tre porcellini d'India | 100 | 112 |
| | coniglio femmina | 100 | 100 |

## CAPITOLO V.

# Rapporti tra la Nutrizione vegetabile e la Respirazione animale.

La storia della nutrizione dei vegetabili e della respirazione animale, ci ha fatto conoscere quali sono i rapporti che esistono fra questi esseri e l'atmosfera che li circonda. Abbiamo veduto, le piante, sotto l' influenza del calore e della luce solare, decomporre l' acido carbonico, l' acqua e l' ammoniaca, per fissarne il carbone, l' idrogeno e l' azoto, e per mezzo di questi principj comporre un gran numero di svariate sostanze; gli animali, impadronirsi dei materiali fab-

bricati dalle piante, bruciarli in gran parte per produrre del calore e dell'elettricità, e rigettarli nell'atmosfera, allo stato di combinazioni semplicissime e di natura inorganica.

Gli esseri viventi appajono dunque ai nostri occhi, come dei veri laboratorj chimici, elaboranti in un modo ammirevole i quattro principj elementari che la natura ha destinato a formarli. Le piante isolano questi principj dalle loro combinazioni più semplici, che loro offre l'atmosfera, e se li appropriano: gli animali invece li abbruciano, e li rigettano allo stato di combinazione, dopo averli impiegati al proprio vantaggio.

Il regno vegetabile costituisce adunque un grande apparecchio di riduzione: il regno animale un grande apparecchio di ossidazione o di combustione. Riassumeremo queste belle vedute, che debbonsi in gran parte al genio di Dumas, nel quadro seguente.

| ANIMALE | VEGETABILE |
|---|---|
| *Apparecchio di combustione.* | *Apparecchio di riduzione.* |
| Locomotore | Immobile |
| Brucia del carbono | Riduce del carbono |
| — dell'idrogeno | — dell'idrogeno |
| — dell'ammonio | — dell'ammonio |
| Esala dell'acido carbonico | Fissa dell'acido carbonico |
| — dell'acqua | — dell'acqua |
| — dell'ossido d'ammonio | — dell'ossido d'ammonio |
| — dell'azoto | — dell'azoto |
| Consuma dell'ossigeno | Produce dell'ossigeno |
| — delle sostanze azotate neutre | — delle sostanze neutre |
| — delle sostanze grasse | — delle sostanze grasse |
| — della fecola, della gomma e dello zucchero. | — della fecola, della gomma e dello zucchero |
| Produce del calore | — assorbe del calore |
| — dell'elettricità | — dell'elettricità |
| Rende i suoi elementi all'aria ed alla terra | Prende i suoi elementi all'aria o alla terra |
| Trasforma le sostanze organiche in sostanze minerali. | Trasforma le sostanze minerali in sostanze organiche. |

## CAPITOLO VI.

# Del Sangue

Il Sangue costituisce il liquido che percorre tutte le vene e le arterie della economia animale, ed è la sede dei principali fenomeni della vita animale. Nei mammiferi, negli uccelli, nei rettili, nei pesci e negli anellidi è colorito di rosso. Negli animali inferiori è incoloro o lattiginoso; in alcuni è azzurro o di colore ametista cupo; negli ortopteri è spesso verdastro; nei bachi da seta è giallastro, e bruno cupo nella maggior parte dei coleopteri. Il sangue degli animali delle classi inferiori è stato poco studiato: noi ci occuperemo specialmente di quello dei mammiferi, ed in particolare di quello dell'uomo.

Il sangue dei mammiferi, preso nelle vene, è un liquido viscoso, opaco, di color rosso bruno, della densità di 1,0527 a a 15°, di sapore nauseante e salato, di odore debole e particolare. Agitato nell'aria e nell'ossigeno acquista un bel color rosso vermiglio.

Il sangue delle arterie presenta questo

colore ed è un poco più denso del sangue venoso. Quando si esamina al microscopio, si trova composto di un' infinità di piccoli corpuscoli rotondi, distinti dai fisiologi col nome di *Globuli* (1), i quali nuotano in un liquido limpido e leggiermente giallastro, conosciuto col nome di *Siero*. Questi corpicciattoli sono dei piccoli dischi piatti, che ad un considerevole ingrandimento hanno l' apparenza di essere trasparenti e di un colore più cupo di quello del liquido in cui nuotano, ma non rosso; il loro contorno sembra meno trasparente della parte centrale. Oltre questi globuli, se ne osservano ancora degli altri natanti nel siero, ma meno numerosi, irregolari, qualche volta allungati, e sono considerati come dei globuli di linfa.

Sottratto alla circolazione, il sangue non tarda a subire delle rimarchevoli alterazioni, si rappiglia in una massa gelatinosa (*Grumo* o *Cruore*) che si contrae a poco a poco lasciando separare un liquido leggiermente giallastro, che è il siero, ora limpido ed ora torbo, dotato di sapor salato e di reazione alcalina.

Nel sangue degl' individui sani la coagulazione si opera in ogni circostanza, sia alla temperatura che aveva il sangue nel corpo, ovvero alla temperatura ordinaria o ad una più alta, nell'aria come nel vuoto.

Quando si mescola del sangue accagliato con dell' acqua pura, i globuli cambiano rapidamente di forma, e si sciolgono apparentemente, formando un liquido rosso, che però non è mai limpido e trasparente: se invece si mescolano al sangue certe soluzioni saline, i globuli conservano la loro forma senza alterarsi. Se si mescola al sangue otto volte il suo volume d' una soluzione di sal di Glaubero, la coagulazione ne è impedita. Il liquido deposita un sedimento contenente i globuli inalterati, mentre galleggia un liquido limpido, che può separarsi col filtro. Questi fatti spiegansi facilmente considerando la composizione del sangue. La parte fluida di quest' umore, quella in cui trovansi in sospensione i globuli, contiene due sostanze, l'albumina e la fibrina, le quali sono ambedue allo stato di soluzione nel corpo vivente. Quando si sottrae il sangue all' influenza della vita e si abbandona al riposo, la fibrina si separa allo stato insolubile sotto la forma di un tessuto gelatinoso, composto di filamenti finissimi ed incolori, che imprigionando i globuli e trascinandoli con loro costituiscono il grumo del sangue. Quando si sbatte il sangue all' uscire della vena, s'impedisce la sua coagulazione, perchè in tale operazione i filamenti fibrosi, essendo divisi e frastagliati, non possono più imprigionare i globuli, e li lasciano sospesi nel siero. Si giunge allo stesso resultato aggiungendo al sangue delle sostanze capaci di sciogliere la fibrina, come p. es., della potassa e della soda caustiche, ovvero i carbonati di queste basi impiegati in eccesso. In alcuni casi patologici, la fibrina invece di separarsi dal sangue sotto la forma di un coagulo che imprigioni i globuli, se ne separa sola, mentre i globuli più densi cadono al fondo. Si dà il nome di *Cotenna inflammatoria* alla fibrina così separata. Essa formasi costantemente nel sangue del cavallo, e la sua produzione accade tutte le volte che i globuli possono precipitarsi dal sangue prima della coagulazione della fibrina. Il ritardo di tale coagulazione può essere attribuito, sia a qualche alterazione delle proprietà fisiche della fibrina, sia alla presenza di una quantità eccessiva di sali nel siero, ovvero alla scarsità dell' albumina in questo liquido, che ne diminuisce la densità e rende più pronta la precipitazione dei globuli.

(1) Fra i Mammiferi, non v'ha che il Dromedario che abbia i globuli del sangue ellittici, come quelli degli uccelli.

## *Azione de' reattivi sul Sangue*

I gas agiscono diversamente sul sangue, a seconda della loro natura.

L' aria atmosferica e l' ossigeno fanno acquistare al sangue venoso, il bel color vermiglio che è proprio al sangue arterioso. L'ossigeno è assorbito, e sposta una porzione dei gas che il sangue tiene costantemente disciolti, cioè l' acido carbonico e l' azoto.

L'azoto, l' acido carbonico, l' idrogeno, il protossido d' azoto gli comunicano un color bruno verdastro. L' ossido di carbono, l' idrogeno carbonato, il deutossido d'azoto gli fanno prendere un color bruno violetto.

Gli acidi cloridrico e solforoso alterano profondamente il sangue, facendolo divenir nero e coagulandolo. Il cloro agisce sul sangue colorandolo prima di scuro e coagulandone l'albumina, quindi scolorandolo, e impadronendosi del ferro contenuto nella sostanza colorante. L'idrogeno arsenicato e solforato agiscono pure sul sangue colorandolo di bruno verdastro. Gli acidi, e tutte le sostanze capaci di coagulare l'albumina e la fibrina, coagulano il sangue, atteso che queste due sostanze sono i suoi principali componenti.

## *Dei Globuli*

È opinione generale, che i globuli si compongano di un sottilissimo invoglio, trasparente, incoloro, racchiudente una sostanza solubilissima, nell'acqua, in cui si riscontra la sostanza colorante del sangue ed un nucleo della stessa natura dell'invoglio. Per separare l'invoglio e il nucleo de'globuli del sangue dalle sostanze solubili che racchiudono, si prende del sangue perfettamente sfibrinato collo sbattimento e si versa in una grande quantità d'acqua pura. Allora la parte solubile dei globuli non tarda ad assorbire, attraverso le pareti del suo invoglio, una quantità considerevole dell'acqua in cui globuli trovansi immersi; questi allora si gonfiano, il loro invoglio si rompe e quindi si deposita, e il liquido imprigionato si spande al di fuori e si mescola al siero.

In una soluzione satura di sal di Glaubero e di zucchero questo fenomeno non accade: come tutte le sostanze animali i globuli del sangue sono incapaci di assorbire l'acqua di tali soluzioni, ed in generale delle soluzioni saline; e ciò spiega perchè nel sangue i globuli non assorbono la parte acquosa del siero in cui nuotano.

Si profitta della proprietà che hanno i globuli del sangue di rimanere inalterati in una soluzione di sal Glaubero (1) per procurarseli liberi di fibrina e di albumina. A quest'effetto si prende del sangue sfibrinato, e si allunga con tre o quattro volte il suo volume di una soluzione satura di solfato di soda; quindi si passa attraverso un filtro di carta sugante: il liquido scola perfettamente chiaro, lasciando sul filtro i globuli in uno stato di grande purezza ed integrità. Quando si tenta di filtrare per carta del sangue sfibrinato, i globuli passano sempre attraverso, e si ottiene un liquido torbo e fortemente colorato. L'azione della soluzione del solfato di soda ha non solo per effetto di conservare l'integrità dei globuli, ma bene anco quello di modificare talmente le qualità del liquido in cui questi nuotano, da renderlo atto a traversare la carta lasciandoli tutti su questa.

Però, i globuli così raccolti non tardano ad alterarsi in modo tale, che se si tenta di lavarli con una soluzione di solfato di soda, questa passa dal filtro fortemente colorata.

Dumas ha avuto luogo recentemente di convincersi, che quest'alterazione dipende dalla mancanza di aria cui vanno soggetti i globuli così accumulati; e difatto, se mentre si lavano, vi si fa passare attraverso una corrente di aria per mezzo di un tubo sottile congiunto ad una vessica, essi non subiscono più alcuna alterazione, nè vengono trascinati dal liquido.

Ottenuti in questo modo, quindi disseccati nel vuoto e sottoposti all'analisi elementare, hanno dato a Dumas i seguenti resultati.

C = 55,1
I = 7,1
Az = 17,2
O = 20,6

È dunque evidente che la sostanza che li compone appartiene alla famiglia delle sostanze albuminoidi. Se il carbono che contengono ha una cifra un po' maggiore che nella caseina e nell'albumina, ciò dipende, perchè la sostanza colorante che contengono, è molto più carbonata.

La sostanza che costituisce l'involucro ed il nucleo dei globuli presenta tutti i caratteri della fibrina ottenuta collo sbattimento del sangue. La natura dei materiali solubili nell'acqua racchiusi nell'interno dei globuli è più difficile a determinarsi. I chimici non sono d'accordo su tal soggetto: gli uni riguardano tali materiali come dell'albumina pura, altri come una sostanza particolare, alla quale Berzelius ha dato il nome di *Globulina*.

(1) Le soluzioni del fosfato di soda e del sal di Seignette, hanno lo stesso resultato.

a **Globulina** si avvicina per tutte le sue proprietà alla sostanza cristallina dell' occhio, che è identica alla caseina del latte. Si ottiene facilmente, facendo digerire con del carbonato di calce o di barite sospesi nell' acqua, le sostanze albuminose precipitate dall'acido solforico nella preparazione della sostanza colorante del sangue, e quindi lavate con alcool solforico. Si riprende la massa filtrata con dell' alcool, che scioglie la globulina. Mulder ha fatto l'analisi del solfato di globulina: ecco i suoi resultati

| | |
|---|---|
| Carbono | = 4,11 |
| Idrogeno | = 7,17 |
| Azoto | =15,70 |
| Ossigeno | =20,52 |
| Ac. Solforico | = 2,50 |

Deducendo da questi numeri quelli degli elementi organici soli, si ha

| | |
|---|---|
| C | =55,5 |
| I | = 7,3 |
| Az | =16,1 |
| Os | =21,1 |

**Ematosina o sostanza colorante del Sangue.**

La sostanza che comunica al sangue il suo color rosso dev'essere considerata come un principio particolare proprio ai globuli. Prima di studiarla allo stato d'isolamento, esamineremo le proprietà che presenta quando è disciolta nell' acqua insieme alla globulina, all' albumina ed alla caseina dei globuli, e forse col favore di queste.

La soluzione dell' Ematosina mista ai materiali albuminosi coi quali è associata, acquista coll' agitazione nell' ossigeno un colore che si avvicina a quello del sangue arterioso, senza poterlo mai raggiungere, atteso che essa ha già subito un'alterazione.

Si può evaporare la sua soluzione ad un grado di calore che non oltrepassi i 50° senza modificarla; essa lascia allora per residuo una massa quasi nera, suscettibile di polverizzarsi e capace di resistere per diverse ore alla temperatura di 100° senza perdere la sua solubilità. Se però si porta la sua soluzione alla temperatura di 75°, essa coagulasi a guisa del siero.

Il cloro scolora la soluzione della Ematosina; l'alcool e gli acidi la coagulano; gli acidi e gli alcali alterano visibilmente il suo colore. Tutti questi caratteri sono esattamente gli stessi di quelli del sangue sfibrinato.

Alcuni chimici danno a questa sostanza il nome di *Ematoglobulina*. Berzelius la considera come una vera combinazione, Dumas come un semplice miscuglio partecipante delle proprietà de'varj suoi principj costituenti, globulina, caseina, albumina ed ematosina. Sottoposta all'incinerazione somministra una cenere gialla contenente i sali seguenti.

| | Sangue d'uomo. | Sangue di Bove |
|---|---|---|
| Carbonato di soda | 0,230. | « |
| Fosfato di calce | 0,077. | 0,060 |
| Calce | 0,155. | 0,200 |
| Sottofosfato di ferro | 0,077. | 0,075 |
| Perossido di ferro | 0,384. | 0,500 |
| Carbonato e Fosfato alcalino | « | 0,165 |
| | 1,000 | 1000 |

Molti chimici si sono occupati successivamente ad isolare la sostanza colorante del sangue, ma sempre senza successo. Lecanu ha preteso di averla isolata, ma l'Ematosina ottenuta col processo di questo chimico non presenta più le proprietà che le abbiamo riscontrate quando è allo stato di soluzione. Essa ha subito un cambiamento analogo a quello che accade nell'albumina liquida coagulata dal calore o da un acido. Ecco in che consiste il processo di Lecanu.

Si prende del sangue perfettamente sfibrinato collo sbattimento, e vi si aggiunge

a poco a poco dell' acido solforico diluito finchè non si rappiglia in una specie di poltiglia densa e brunastra. Si stempra questa massa in un poco di alcool e si getta su di una tela per lasciarla sgocciolare; poscia si sottopone alla pressa. Il residuo bruno che si ottiene è ripreso con alcool e acidulato con acido solforico. Si continuano questi trattamenti finchè i liquidi si colorano. L'alcool scioglie la sostanza colorante, e lascia un residuo quasi incoloro, che contiene del solfato d'albumina e di globulina. Le tinture alcooliche filtrate sono saturate di ammoniaca, filtrate, quindi evaporate a secchezza. Il residuo dissecato si compone d'ematosina, di sali, di sostanze grasse e di qualche sostanza estrattiva. Per mezzo di successivi trattamenti coll'etere, l'alcool e l'acqua, si sbarazza quasi intieramente l'ematosina da queste ultime sostanze; allora si riprende con alcool ammoniacale, si filtra e si evapora a secchezza, poscia si lava il residuo con acqua pura e si dissecca ad una moderata temperatura.

Ottenuta in questa guisa l'Ematosina è un corpo solido, brunastro, insipido e inodoro. Quando si ottiene evaporando la sua soluzione nell'alcool ammoniacale a bagno maria, essa si presenta sotto la forma di una massa di color rosso bruno, di aspetto alquanto metallico. È insolubile nell'acqua, nell'alcool, nell'etere, negli olj grassi e volatili, sia a caldo che a freddo, eccettuato l'olio di oliva e l'essenza di trementina che la disciolgono coll'ajuto del calore.

L'acqua, l'alcool, l'etere acetico contenenti una piccola quantità d'ammoniaca, di potassa o di soda caustiche, la sciolgono facilmente. Questi alcali conservano la loro reazione alcalina qualunque sia la quantità d'Ematosina disciolta; il colore della soluzione è rosso di sangue.

Il riscaldamento di tali soluzioni alcaline altera l'Ematosina.

L'Ematosina si scioglie anche nell'alcool acidulato con acido solforico o idroclorico. Gli acidi solforico e cloridrico concentrati non la sciolgono, ma le tolgono un poco del ferro che contiene, e lasciano un residuo bruno, che non si scioglie più nell'alcool acido o ammoniacale.

L'acido nitrico distrugge l'Ematosina col riscaldamento.

Quando si sospende nell'acqua e si fa traversare dal cloro, essa si scolora e il liquido contiene del cloruro di ferro. Scaldata in una storta, fornisce i prodotti che resultano dalla distruzione delle sostanze azotate; scaldata nell'aria, brucia, sviluppando l'odore del corno bruciato, senza fondersi nè gonfiarsi. Fatta deflagrare con del nitro, nel residuo non si riesce a scoprire nè acido fosforico, nè acido solforico, lo che prova che non contiene nè fosforo, nè zolfo. Quando è perfettamente pura, non lascia altra cenere che del perossido di ferro, derivante dal ferro che contiene.

Mulder e Dumas hanno fatto l'analisi della Ematosina preparata col processo di Lecanu, ed hanno ottenuto gli stessi numeri, che sono presso a poco i seguenti:

| | |
|---|---|
| C | =66,4 |
| I | = 5,3 |
| Az | =10,6 |
| Os | =11,0 |
| Ferro | = 6,7 |
| | 100,0 |

Mulder ne ha dedotto la formola

$$C^{44}H^{28}Az^{2}O^{6}Fe.$$

Lecanu ha trovato nell'Ematosina un poco più di ferro.

Del resto, ecco le varie determinazioni che sono state eseguite su questo soggetto.

| | Ossido di ferro in centesimi | Ferro in centesimi | Osservatori |
|---|---|---|---|
| Sangue Umano | 10,00 | 6,93 | Lecanu |
| » di Bove | 12,85 | 8,90 | Lecanu |
| » arterioso di Bove | 9,60 | 6,66 | Mulder |
| » venoso di Bove | 9,62 | 6,75 | Mulder |
| » di Montone | 9,30 | 6,45 | Mulder |
| » di Gallina | 8,34 | 5,78 | Lecanu |

È alla presenza del ferro che la sostanza colorante del sangue si distingue da tutte le altre parti dell'organismo animale: non ne esiste alcun'altra che contenga questo elemento; e se ne è stato trovato altrove, come p. es. nella fibra muscolare, proveniva là pure dalla sostanza colorante del sangue (1).

Il ferro si trova in tutti gli animali a sangue rosso, la sua presenza non v'è certamente fortuita, ma deve avere un ufficio importante nella nutrizione o nella respirazione (2).

Quando si considera che l'acido solforico agendo sul sangue disseccato ne estrae dell'ossido di ferro, e che l'idrogeno solforato e i solfuri anneriscono il sangue formandovi del solfuro di ferro, non si può più avere alcun dubbio sullo stato in cui il ferro, è contenuto nel sangue. Egli è chiaro, che l'opinione di quei chimici che considerano il ferro del sangue allo stato di una combinazione analoga al ferrocianuri, non è fondata. Nei ferrocianuri alcalini il ferro presenta delle reazioni diverse che negli ossidi, nei cloruri, negli ioduri ec. ec. Il ferro contenuto in queste combinazioni è accusato dai suoi reattivi, mentre quello delle combinazioni cianiche non lo è da alcuno di essi; la potassa, la soda ec. ec. non vi determinano precipitato; i solfuri solubili non lo trasformano in solfuro di ferro.

Dietro ciò, si può ammettere che il sangue contenga il ferro allo stato di ossido; e non è da meravigliare se gli alcali non lo precipitano in tale stato dal sangue, giacchè si sa, dalle osservazioni di G. Rose, che l'ossido di ferro è solubilissimo nei liquidi alcalini che contengono delle sostanze organiche.

Scherer ha fatto vedere che l'ossido di ferro non è necessario alla colorazione del sangue. Quando, dopo aver disseccato la sostanza dei globuli del sangue e averla mescolata intimamente con acido solforico concentrato, si diluisce la massa con acqua stillata, e si abbandona al riposo, si ottiene un liquido chiaro, incoloro, contenente del solfato di ferro ed una sostanza che si scioglie nell'alcool, colorandolo di rosso cupo. Se alla soluzione alcoolica di questa sostanza, si aggiunge dell'ammoniaca, si precipita molta albumina, che lascia colla calcinazione una cenere bianca, nella quale non si è potuto trovare dopo la calcinazione la più piccola traccia di ferro.

Oltre le sostanze che abbiamo indicate, il sangue contiene anche delle sostanze grasse, che possono facilmente estrarsi dal siero, dalla fibrina e dai globuli disseccati, per mezzo dell'etere e dell'alcool.

Una di queste sostanze grasse è la *Colesterina*; vi sono inoltre degli acidi grassi sia liberi, sia combinati agli alcali, ed un grasso particolare che Lecann chiama *Serolina*.

## *Del Siero del sangue.*

Secondo Lecann, in 1000 parti di sangue umano ve ne sono 867,31 di siero e 132,49 di grumo; secondo Prevost e Dumas ve ne sono 870,8 di siero e 129,2 di grumo, dimodochè la media è 869,15 del primo, e 130,85 del secondo.

| | | |
|---|---|---|
| Queste 869,15 parti di siero contengono | 790,37 | p. d'acqua |
| | 67,80 | d'albumina |
| | 10,98 | di sostanza grassa fosforata, di colesterina, serolina, acidi margarico e oleico liberi, sal marino, cloruro di potassio, sale ammoniaco, carbonato di calce, magnesia, fosfato di soda, fosfato di calce, solfato di potassa, lattato di soda, sali formati dagli acidi grassi fissi e dagli acidi grassi volatili. |
| | 869,15 | |

(1) Non vi sono che i peli e le corna, che non compiono alcun ufficio nel corpo vivente, nelle ceneri dei quali si riscontri del ferro.

(2) Il nostro Menghini fu il primo che segnalò la presenza del ferro nei globuli del sangue.

Il siero del sangue è dotato di reazione alcalina molto pronunziata: gli antichi chimici attribuivano questa proprietà alla presenza della soda libera; ma ciò non è provato, ed è molto più probabile che sia dovuta alla presenza dei carbonato e del fosfato di soda, sali a reazione alcalina, l'esistenza dei quali è riconosciuta dalla analisi. Altri chimici ammettono nel siero del sangue l'esistenza di un albuminato di soda, ma ciò è pure una semplice ipotesi.

*Quadro generale della composizione del Sangue umano, tratto dalle analisi di Dumas.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Grumo | Fibrina | | 3 | 130 |
| | Globuli | Ematosina | 2 | |
| | | Sostanze albuminose | 125 | |
| Siero | Acqua | | | 790 |
| | Albumina | | | 70 |
| | Ossigeno | | | 10 |
| | Azoto | | | |
| | Acido carbonico | | | |
| | Sostanze estrattive | | | |
| | Grasso fosforato | | | |
| | Colesterina | | | |
| | Serolina | | | |
| | Acido oleico | | | |
| | Acido margarico | | | |
| | Cloruri di sodio | | | |
| | — di potassio | | | |
| | — d'ammonio | | | |
| | Carbonati di soda | | | |
| | — di calce | | | |
| | — di magnesia | | | |
| | Fosfati di soda | | | |
| | — di calce | | | |
| | — di magnesia | | | |
| | Solfato di potassa | | | |
| | Lattato di soda | | | |
| | Sali ad acidi grassi fissi | | | |
| | Sali ad acidi grassi volatili | | | |
| | Sostanza colorante gialla | | | |
| | | | | 1000 |

Il quadro seguente dei resultati di due analisi del sangue umano eseguite da Lecanu, precisa la quantità di certi materiali non determinati da Dumas. Perciò, il confronto dei due quadri darà un'idea più esatta della composizione del sangue.

| | | |
|---|---|---|
| Acqua | 780,145 | 785,590 |
| Fibrina | 2,100 | 3,565 |
| Sostanza colorante (Ematosina e Globulina) | 133,000 | 119,626 |
| Albumina | 62,090 | 69,415 |
| Sostanza grassa cristallina | 2,430 | 4,300 |
| Sostanza oleosa | 1,310 | 2,270 |
| Sostanza estrattiva solubile nell' acqua e nell' alcool | 1,790 | 1,920 |
| Albumina combinata alla soda | 1,265 | 2,010 |
| Cloruro di sodio<br>— di potassio<br>Carbonati<br>Fosfati<br>Solfati } di potassa e di soda | 8,370 | 7,304 |
| Carbonati di calce e di magnesia<br>Fosfati di calce, di magnesia e di ferro.<br>Perossido di ferro } | 2,100 | 1,414 |
| Perdita | 2,400 | 2,586 |
| | 1000,000 | 1000,000 |

Il sangue dell'uomo contiene meno acqua di quello della donna, la stessa quantità di fibrina, più globuli e meno albumina.

Nei sangue degl' individui linfatici la proporzione dell' acqua è più considerevole che in quello degl' individui sanguigni; ma la quantità d'albumina del siero è la stessa sì negli uni che negli altri. Egualmente, il sangue delle persone mal nutrite è più acquoso di quello delle persone che hanno un buon regime.

Il sangue venoso contiene parimente maggior quantità d' acqua che il sangue arterioso, e questo è più ricco di fibrina e di globuli, come può osservarsi dalla quantità diversa di grumo che formano.

1000 parti di sangue danno

| | Sangue arterioso dell' aorta | Sangue arterioso della carotide | Sangue venoso della vena cava inferiore | Sangue venoso della vena giugulare |
|---|---|---|---|---|
| Grumo. | 122,68 | 126,6 | 106,759 | 111,00 |

Il sangue contiene dei gas, consistenti in acido carbonico, azoto e ossigeno, che possono essere espulsi nel vuoto o per mezzo di una corrente di gas idrogeno. Per mezzo della macchina pneumatica si giunge a scacciare dal sangue arterioso maggior quantità d'acido carbonico, che dal sangue venoso: quest' ultimo è in generale meno ricco di gas.

1000 volumi di sangue di cavallo danno, secondo Magnus

| | Sangue venoso | Sangue arterioso |
|---|---|---|
| Acido carbonico | 47 vol | 70.2 vol |
| Ossigeno | 12 vol. | 25,0 |
| Azoto | 7 | 9,9 |

1000 volumi di sangue di vitello danno

| | | |
|---|---|---|
| Acido carbonico | 55,6 vol | 71,0 vol |
| Ossigeno | 9,6 | 28,1 |
| Azoto | 6,4 | 18,1 |

## CAPITOLO VII

# Dell' Orina

L'Orina è un liquido escrementizio, che i reni separano dal sangue. Esso è ca-

Digitized by Google

rico delle sostanze liquide o solubili nell' acqua che passano in eccesso nell'economia durante la digestione degli alimenti. Abbiamo già indicato quali rapporti passano fra il fenomeno della escrezione dell' orina e quello della respirazione.

L'orina dell'uomo è un liquido limpido, di un colore che varia tra il giallo chiaro e il giallo bruno, di un sapore salato, disgustoso e amaro. Possiede un odore caratteristico, detto orinoso, che sparisce col raffreddamento per ricomparire quando si scalda leggiermente. La sua densità è molto variabile, ma è ordinariamente compresa fra 1,015 e 1,030. L'orina è sempre acida al tornasole. Abbandonata a se stessa per varj giorni comincia a scolorarsi, deposita dei sali, diviene alcalina, e spande un'odore ammoniacale sommamente disgustoso.

Il calore non coagula l'orina: quando si evapora e si distilla in una storta il residuo dell'orina evaporata, si ottiene del carbonato, dell'acetato, del cloridrato d'ammoniaca ed un olio infiammabile, ad un'altissima temperatura distilla una piccolissima quantità di fosforo.

Gli acidi in generale sono senza azione sull'orina, eccettuato l'acido ossalico, che ne precipitata la calce; gli alcali e varj sali vi formano dei precipitati di natura variabile, di cui s'intenderà facilmente la produzione esaminando l'analisi dell'orina normale fatta da Berzelius, di cui ecco i resultati

| | |
|---|---|
| Acqua . . . . . | 933,00 |
| Urea . . . . . | 30,10 |
| Acido Lattico. . . . . | |
| Lattato d'ammoniaca . . . | |
| Sostanze estrattive solubili nell'alcool . . . . . | 17,14 |
| Delle solubili nell'acqua . . | |
| Acido Urico . . . . . | 1,00 |
| Mucco della vessica. . . . | 0,32 |
| Solfato di potassa . . . . | 3,71 |
| Solfato di soda . . . . . | 3,16 |
| Fosfato di soda . . . . . | 2,94 |
| Fosfato d'ammoniaca . . . | 1,65 |
| Cloruro di sodio. . . . . | 4,45 |
| Cloruro d'ammonio . . . . | 1,50 |
| Fosfato di calce e magnesia . | 1,00 |
| Silice . . . . . | 0,03 |
| | 1000,00 |

L'acido ossalico entra sovente nella composizione dell' orina, e vi si deposita col raffreddamento allo stato di ossalato di calce. La natura dei sali riscontrati da Berzelius nell' orina umana, mostra quali saranno i reattivi che vi produrranno un precipitato; tali sono l'ammoniaca, il nitrato d'argento, la barite, la calce, l'acido ossalico, i sali di piombo ec. Non bisogna però dimenticare che nell' orina esistono delle sostanze estrattive, che possono dare dei precipitati coi sali di mercurio e i sottosali di piombo.

Aggiungendo all' orina fresca una quantità abbondante di alcool, si forma un precipitato molto complicato, poichè oltre i sali terrosi, i fosfati e i solfati che sono insolubili nell'alcool, contiene ancora dell' acido urico, del mucco e forse qualche sostanza estrattiva.

Il tannino intorbida leggiermente l'orina, e ciò è dovuto al mucco e ad una porzione di materia estrattiva che combinansi all'acido tannico. Quando l'intorbidamento prodotto da quest'acido è considerevole, è dovuto alla presenza accidentale dell'albumina. L'acidità dell'orina è dovuta secondo Berzelius alla presenza dell' acido lattico libero; secondo Liebig deve invece attribuirsi agli acidi urico e ippurico, al fosfato acido di soda e, a parer suo, l'acido lattico non esiste nell'orina. Gli acidi ippurico ed urico sarebbero tenuti disciolti in questo liquido dal fosfato di soda ordinario

$$(2NaO,HO,PO^5)$$

il quale è dotato è vero di reazione alcalina, ma acquista invece i caratteri acidi in questione.

Non si sa ancora nulla rapporto allo stato in cui l'urea esiste nella orina, ma tutto porta a credere che vi esista allo stato libero. Si era ammesso che vi esistesse combinata all' acido lattico, ma Pelouze ha dimostrato che il lattato di urea non esiste. Secondo Cap e Henry, l'urea si troverebbe allo stato di urato nella orina degli uccelli e de'rettili, e allo stato d'ippurato in quella degli erbivori.

Scharling, trattando coll'etere l'orina concentrata per mezzo di un gran freddo ne ha ottenuto una specie di resina, a cui ha dato un nome particolare.

In quanto alle sostanze minerali contenute nell'orina, la loro natura e la loro proporzione dipendono dagli alimenti consumati. In generale si può dire, che l'orina

Digitized by Google

contiene i sali solubili racchiusi nelle ceneri degli alimenti, mentre le fecce ne contengono invece gl'insolubili. Gli alimenti dei carnivori danno una cenere che non contiene carbonati alcalini, ma soltanto de' fosfati alcalini, dei fosfato di calce e del fosfato di magnesia; perciò nell' orina e nelle fecce de' carnivori non riscontransi che questi sali.

Negli alimenti degli erbivori si riscontrano degli acidi organici combinati con della soda o della potassa, che passano nell'orina allo stato di carbonati. È dunque inutile ricercare la natura e la proporzione de' sali contenuti nell'orina e nelle fecce, quando si conosce quella delle sostanze minerali contenute negli alimenti. In un animale adulto la quantità dei sali ingeriti è la stessa di quella dei rigettati per mezzo degli escrementi: è solo nei giovani animali crescenti, che il sangue ritiene del fosfato alcalino e del fosfato calcare.

Dopo la cognizione della composizione dell'orina, è facile rendersi conto delle alterazioni che subisce quando è abbandonata a se stessa. Gay Lussac ha dimostrato che è necessario il concorso dell'ossigeno perchè l'orina possa putrefarsi. Conservata in vasi ben chiusi, difesi dall'aria, non perde nè la sua trasparenza, nè la sua acidità, nè il suo odore, ma lascia soltanto depositare un poco d'acido urico.

Liebig ammette, che l'ossigeno atmosferico fissandosi sulle sostanze estrattive della orina le trasformi in fermenti, sotto l'influenza de'quali l'urea si trasforma in carbonato d'ammoniaca, fissando gli elementi dell'acqua. Allora l'orina diviene fortemente alcalina, e produce una viva effervescenza quando si tratta con un acido. La superficie del liquido si cuopre di una pellicola bianca, e qualche volta d'una vera funga.

Nel tempo stesso si depositano dei piccoli cristalli di fosfato d'ammoniaca e di magnesia; l'acido urico si deposita in parte; l'acido ippurico si trasforma in acido benzoico: tale è secondo Ure l'origine di questo acido, che Scheele e Proust avevano segnalato nell'orina.

## *Calcoli orinari*

Vi sono varie specie di concrezioni orinarie.

1° **Calcoli xantici.** L'ossido xantico costituisce un calcolo molto raro, scoperto dal D. Marcet. Questo calcolo ha una superficie lucida di color bruno chiaro, una frattura lamellosa e di color carnicino o bruno. I caratteri chimici che distinguono i calcoli xantici sono di bruciare senza residuo, di sciogliersi completamente nell' acido nitrico, nella potassa caustica e nei carbonati alcalini. La sua soluzione nell' acido nitrico è di color giallo e si produce senza effervescenza.

2° **Calcoli cistici.** L'ossido cistico costituisce parimente un calcolo molto raro scoperto dal D. Wollaston. È di color giallo, a superficie cristallina, brucia senza residuo; è solubile negli acidi deboli e nell' ammoniaca. La sua soluzione ammoniacale è precipitata dall'acido acetico in lamine esagone. Gli acidi minerali lo sciolgono facilmente, e formano secoloi dei composti cristallini.

3° **Calcoli murali o d'ossalato di calce.**

Questi calcoli sono coloriti alla loro superficie di grigio o di bruno cupo; si distinguono facilmente per la proprietà che hanno di non sciogliersi nell' acido acetico, che dopo essere stati scaldati al rosso scuro, alla fiamma della lampada ad alcool. Allora la soluzione si opera con effervescenza, l'ossalato di calce essendo stato convertito in carbonato.

4. **Calcoli fosfatici.**

*a.* di *Fosfato di Calce.* Superficie liscia e brunastra; segati per metà si trovano formati di strati concentrici; dopo essere stati polverizzati, si sciolgono con facilità negli acidi nitrico diluito e idriclorico, ma non nell' acido acetico, nè in una soluzione di potassa caustica. Resistono al l' azione del cannello.

*b.* di *Fosfato Ammoniaco—Magnesiaco.* Sono bianchi e meno compatti dei precedenti, presentano spesso nella loro massa dei cristalli del sale che li forma. Sviluppano dell' ammoniaca quando si scaldano a 100° e sono solubili nell' acido acetico freddo. Sviluppano pure ammoniaca quando si fanno digerire nella potassa caustica, ma non vi si disciolgono. Si fondono al cannello in un globetto bianco, vetroso.

Digitized by Google

*c. Calcoli fusibili.* Sono un miscuglio dei due calcoli precedenti. Una parte di questi calcoli si scioglie nell' acido acetico e l' altra nello acido idroclorico. I calcoli di questa specie acquistano spesso un volume considerevole, e si riscontrano ordinariamente nei vecchi.

5. **Calcoli Urici.**

*a.* di *Acido Urico.* Sono i calcoli più comuni. Si presentano ordinariamente sotto la forma di una massa ovoide, composta di strati concentrici, il nucleo dei quali è spesso un corpo estraneo. Quando si calcinano al cannello, si evaporano a poco a poco, e lasciano soltanto una traccia di cenere bianca.

Sono solubili in una debole soluzione di potassa caustica, da cui l' acido idroclorico precipita l' acido urico.

Si sciolgono con effervescenza nell'acido nitrico di media concentrazione; e quando si evapora a secchezza la soluzione e vi si aggiungono alcune goccie di ammoniaca, si produce un color rosso, che indica la presenza del murexide.

## CAPITOLO VIII.

# Della Bile.

La Bile è un liquido dotato di una reazione leggiermente alcalina e di una consistenza densa e oliosa; il suo colore giallo d'oro o verdastro, diviene più cupo in contatto dell'aria. La Bile si mescola all' acqua in tutte le proporzioni, formando un liquido che spumeggia come l' acqua di sapone. Il suo sapore è amarissimo, quindi un poco dolciastro e molto persistente. È spesso resa torba dal mucco, che si precipita in parte: l'acido idroclorico, ed in generale tutti gli acidi aggiunti in piccolissima quantità alla bile, bastano per precipitarlo completamente; esso è d' altronde estraneo alla sua composizione e non vi si trova che accidentalmente.

La Bile non si coagula coll' ebullizione.

Astrazione fatta da alcuni principj, che possono riguardarsi come accessorj, la Bile è essenzialmente formata dalla combinazione di un' acido azotato particolare colla soda: è del Coleato di Soda.

Essa deve la sua colorazione ad una sostanza verde, mista ad una sostanza gialla, che probabilmente non è che una modificazione della prima. Quando si tratta questa sostanza colorante con acido nitrico, essa produce una reazione caratteristica. Il liquido, prima verde, diviene azzurro violetto, quindi rosso; e questo cambiamento di colore si compie nello spazio di pochi secondi.

Il color rosso non tarda pure a distruggersi per essere rimpiazzato da una tinta gialla.

Questa reazione è così sensibile che serve non solo a caratterizzare la Bile, ma ancora a scuoprire la presenza di questo liquido nella orina, o in altri prodotti escrementizi.

La Bile può essere perfettamente scolorita per mezzo del carbone animale lavato, ovvero coll' aggiunta dell' acqua di barite, che ne precipita la sostanza colorante, formando seco una combinazione insolubile.

La Bile contiene le sostanze grasse saponificabili e non saponificabili che incontransi nell' economia animale: la Colesterina vi si trova in piccolissima quantità. Per estrarla, basta agitare la Bile scolorita, con due volte il suo volume d'etere, che s' impadronisce della colesterina e la lascia cristallizzare dopo l'evaporazione sotto la forma di lamine bianche risplendenti. La Bile contiene inoltre alcuni sali: quando s'incenera dopo averla sciolta nell'alcool, la maggior parte del residuo salino si trova composto di carbonato di soda. Contiene ancora del fosfato di soda ed una quantità un po' più considerevole di sal marino con alcune tracce di sal di potassa e di ferro. Ecco, del resto, la composizione della Bile di bove, ridotta alla sua più semplice espressione.

| | |
|---|---|
| Acqua . . . . . | 875,0 |
| Coleato di Soda. . . . . | 110,0 |
| Sostanze coloranti, Sostanze grasse diverse, Mucco ec. ec. | 5,0 |
| Sali diversi . . . . . | 10,0 |
| | 1000,0 |

Tutte le reazioni che presenta la Bile

coi varj reagenti dipendono dal coleato di soda, che ne forma la base. Quando si evapora la bile a secchezza, a bagno maria, e che si riprende il residuo con dell'alcool concentrato, questo scioglie il coleato di soda, le sostanze grasse, le sostanze coloranti, e lascia le sostanze albuminoidi e alcuni sali. La soluzione alcoolica si scolora quando si tratta col carbone animale. Quando si evapora questa soluzione a secchezza, e che si riprende coll'etere, questo le toglie la colesterina, e le sostanze grasse.

Privata delle sostanze coloranti e delle sostanze grasse, la Bile fornisce colla disseccazione una massa solida, friabile, simile alla gomma arabica, che si ridiscioglie nell'acqua e nell'alcool, comunicando loro appena una reazione debolmente alcalina.

La Bile, disseccata e polverizzata attira prontamente l'umidità dell'aria. Incenerita sopra una lamina di platino, lascia un residuo composto essenzialmente di carbonato di soda, misto ad un poco di sal marino.

La soluzione acquosa di Bile non è intorbidata dall'acido ossalico e dall'acido acetico. L'acido cloridrico ne precipita una massa resinosa, e s'impadronisce della soda. Il nitrato d'argento vi cagiona un precipitato bianco, che diviene ben presto bruno.

L'acetato neutro di piombo vi produce un precipitato bianco fioccoso, e il liquido sovrastante acquista una reazione acida. Una soluzione di Bile, a cui sia stato aggiunto dell'acido acetico non è precipitata dall'acetato di piombo. Da ciò si vede, che l'acido che divien libero quando si precipita la Bile coll'acetato di piombo neutro, impedisce che questo sale precipiti la totalità della sostanza organica. Se si neutralizza l'acido con un alcali, l'acetato neutro produce un nuovo precipitato, e il liquido ritorna acido. Per la stessa ragione, il sotto-acetato di piombo cagiona un nuovo precipitato nella soluzione di Bile completamente precipitata dal sale neutro.

Il sotto acetato di piombo precipita completamente la Bile.

Una soluzione di Bile nell'acqua, mista a dell'acido solforico concentrato acquista un bel color porpora: questa è una delle più belle e più sicure reazioni della bile.

La Bile precipitata nel modo indicato contiene.

| | Kemp. | | Enderlin | Theyer e Schloper | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbono. . . | 58,46. | 58,46 . . | 58,28. . . | 58,00, . | 58,49 . | 59,47 |
| Idrogeno . | 8,30. | 8,81 . . | 9,20. . . | 8,89, . | 8,89 . . . . | |
| Azoto . . | 3,70. | 2576, | . . . . . | 3,62. . . . . | | |
| Ossigeno . | 22,64. | | . . . . . | 20,65. . . . . | | |
| Soda. . . | 6,53. | . 6,53 . . . . . | | 6,09. . . . . | | |
| Sal marino. | 0,37. | . 0,54 . . . . . | | 3,56. . . . . | | |

**Acido Coleico.** = Sinomini. *Acido Bilico* (Lieibig.) *Picromele* (Thenard) *Bilina* (Berzelius.)

Sono stati proposti varj processi per ottenere questo corpo allo stato puro. Secondo Demarcay, si scioglie l'estratto alcoolico di bile in 100 parti d'acqua, e vi si aggiungono due parti d'acido solforico allungato con dieci parti d'acqua; poi si scalda a bagno maria. Quando delle gocciolette oleose appariscono alla superficie, si ritira il miscuglio dal fuoco. Col riposo l'acido Coleico si separa sotto la forma di una poltiglia verde. Si decanta il liquido, si filtra, e si fa evaporare per ottenere una nuova quantità d'acido coleico. Si ripete questa operazione finchè la soluzione sia ridotta al quarto del suo volume. I depositi lavati, sono disciolti nell'alcool, e trattati con alcune gocce d'acqua di barite, che ne separa l'acido solforico.

La soluzione filtrata ed evaporata a consistenza sciropposa, dev'essere agitata con dell'etere, che le toglie le sostanze grasse. Si evapora il residuo a bagno maria, e si pone, mentre è sempre caldo, nel vuoto secco. Preparato in questa guisa contiene tutta la sostanza colorante ed una piccola quantità di soda e di barite.

Lieibig indica il processo seguente. In una soluzione alcoolica di otto parti di bile secca e purificata, si fa sciogliere una parte di acido ossalico, si porta all'ebullizione, e si abbandona al riposo il miscuglio per dieci o dodici ore. Durante

la soluzione dell' acido, si separa immediatamente una poltiglia bianca di ossalato di soda in cristalli finissimi: quando non si deposita più nulla di cristallino, si filtra il liquido, si allunga di un po' d'acqua, e si pone in digestione con del carbonato di piombo. Il liquido filtrato è trattato con idrogeno solforato, e la soluzione evaporata a secchezza a bagno maria.

L' Acido Coleico preparato con questi metodi ha bisogno di essere purificato: per separarne gli acidi grassi, si scioglie in pochissimo alcool, e si precipita coll'etere, che ritiene gli acidi grassi in soluzione.

Disseccato a bagno maria e nel vuoto sull'acido solforico, l' acido Bilico preparato con della bile spogliata dalla sua materia colorante, è incoloro o leggiermente giallastro, ha l'aspetto della gomma, è facile a ridursi in polvere, ed ha una consistenza resinosa: la sua polvere attira prontamente l' umidità atmosferica e si agglomera. È amarissimo, si discioglie facilmente nell'alcool, è insolubile nell'etere, e si scioglie nell'acqua in tutte le proporzioni. Le sue soluzioni posseggono una reazione acidissima. La soluzione acquosa diluita resta limpida e incolora dopo varj giorni di riposo; l'acido acetico non la precipita; l'acido idroclorico e l' acido solforico diluiti la rendono lattiginosa e determinano la formazione di gocce oleose, che s'attaccano alle pareti del vaso; un eccesso di quest'acido fa sparire l' intorbidamento.

L' acido Coleico non è punto volatile; scaldato sopra una lamina di platino, si fonde, si gonfia, brucia con fiamma fuliginosa, e lascia un carbone che brucia completamente.

L'analisi che ne ha fatto Dumas ha dato i resultati seguenti

| | |
|---|---|
| C. | =63,5 |
| I. | = 9,5 |
| Az. | = 3,3 |
| Os. | =23,9 |

Le analisi di Demarcay e di Theyer e Schlesser si accordano con questa. Questi due chimici ne deducono la formola

$$C^{44}H^{36}AzO^{15}=HO,C^{44}H^{35}AzO^{14}.$$

**Coleati.**= L'acido coleico si unisce alle basi e forma dei sali definiti, neutri e acidi.

*Il Coleato neutro di soda* è il sale che costituisce la bile. Si può ottenere direttamente, purificando la bile coll'alcool, col carbone animale e coll'etere, o per doppia decomposizione, precipitandola col sotto acetato di piombo, e trattando il coleato di piombo basico col carbonato di soda.

Allo stato secco è una massa gommosa, quasi incolora, che si scioglie nell' acqua e nell' alcool; la sua soluzione acquosa non differisce dalla bile che per un solo carattere, cioè, che gli acidi minerali molto allungati ne separano a freddo dell'acido coleico, mentre la bile non ne è precipitata.

Quando si tratta del coleato di soda sciolto nell' acqua con una soluzione acquosa e concentrata di potassa, questo sale si separa dalla soluzione, a guisa dei saponi, e viene a galleggiare alla superficie.

Theyer e Schlesser hanno analizzato questo sale e l' hanno trovato composto di

| | |
|---|---|
| Carbono | =60,14 |
| Idrogeno | = 8,39 |
| Azoto | = 3,75 |
| Ossigeno | =21,43 |
| Soda | = 6,30. |

Tenendo conto del sal marino che contiene la bile purificata, si vede, che essa è identica per la sua composizione al coleato di soda.

L' acido coleico forma colla soda anche un sale con eccesso di acido. Ciò che Berzelius avea chiamato sostanza biliare, e quindi acido bilifellico, sembra non essere altro che Bilato acido di soda. L'ossido di piombo forma due combinazioni coll'acido coleico; esse sono poco solubili nell'acqua e si sciolgono nell'alcool e nell' acido acetico. Si possono ottenere, precipitando una soluzione di coleato di soda neutro o ammoniacale, con del sotto acetato di piombo.

Digitized by Google

### *Prodotti di decomposizione dell'acido Coleico.*

L'acido coleico si modifica molto facilmente sotto l'influenza di varj agenti; gli acidi minerali, gli alcali lo trasformano in nuovi corpi. Sono queste numerose modificazioni, che hanno dato luogo a tanti dati contradittorj sulla costituzione della bile. Trattato con un'eccesso d'acido cloridrico, solforico o fosforico, l' acido coleico si trasforma in un'acido particolare esente di azoto, che Demercay ha distinto col nome di acido *Coloidico*, e in una sostanza, la *Taurina*, che Gmelin aveva riscontrata nella bile di bove. Una concentrata soluzione d' acido ossalico opera a caldo la stessa trasformazione.

**Acido Coloidico.** = *Resina biliare di Gmelin.*

Si prepara questo corpo, facendo sciogliere una parte di bile in cinque o sei parti d'acido cloridrico di media concentrazione, e mantenendo per qualche tempo la soluzione in ebullizione. Se ne separa una massa solida, bruna e resinoide. Si libera dall'acido cloridrico coll'acqua bollente.

Per isbarazzarla dalle sostanze grasse, si scioglie in un po' d'alcool, e si agita il liquido con dell'etere.

Dopo aver separato quest'ultimo, si evapora la soluzione alcoolica e si lava il residuo con acqua. Esso ritiene ostinatamente delle tracce di cloruro di sodio.

L'Acido Coleico è fisso, solido alla temperatura ordinaria, giallo, di sapore amaro e facile a polverizzarsi; non si fonde che al di sopra di 100, quando è secco.

Scaldato nell'acqua bollente, si fonde in una massa pastosa.

È quasi insolubile nell'etere, si scioglie nell' alcool anche debole e poco nell' acqua. Le sue soluzioni arrossano i colori vegetabili e decompongono i carbonati con effervescenza. Forma dei sali poco solubili.

Ecco la sua composizione

| | Demercay | | Dumas |
|---|---|---|---|
| Carbono — | 73,5 | — | 73,3 |
| Idrogeno — | 9,6 | — | 9,7 |
| Ossigeno — | 16,9 | — | 17,0 |

Queste analisi si accordano colla formola $C^{60}H^{50}O^{11}$.

Per preparare il Coloidato d'argento, Theyer e Schlosser sciolgono l'acido Coloidico nell' ammoniaca, fanno bollire la soluzione finchè sia divenuta neutra, e la precipitano col nitrato d'argento. È un precipitato bianco, voluminoso, che diviene brunastro colla disseccazione. Esso può essere rappresentato dalla formola $C^{60}H^{49}O^{10}AgO$.

I Coloidati di zinco, di manganese, di ferro, di piombo e di rame sono pure dei precipitati floccosi, che scaldati con precauzione divengono granulosi e si fondono verso 88°.

Quando l'azione dell'acido cloridrico sulla bile è incompleta, invece d' acido cloridrico si formano tre prodotti di natura diversa. Sono questi la *Dislisina* e gli acidi *Fellinico* e *Colinico* di Berzelius.

Se si tratta con alcool a 0,84 la sostanza resinoide ottenuta nella reazione, si sciolgono gli acidi Fellinico e Colinico, e resta invece una sostanza resinoide agglutinata che è la

**Dislisina**

Questo corpo non si scioglie che con difficoltà anche nell' alcool anidro e bollente; col raffreddamento l' alcool s' intorbida e deposita un precipitato bianco terroso; colla evaporazione spontanea si ottiene questo corpo allo stato di una massa bianca e terrosa. Non si scioglie nei carbonati alcalini. Prolungando lungamente l'ebullizione dell'acido cloridrico concentrato colla bile allungata di un po' d' acqua, Theyer e Schlosser hanno ottenuto un corpo resinoso, giallo, perfettamente neutro, insolubile nell'acqua, nell' alcool, nella potassa, nell'acido cloridrico. Essi lo considerano come identico alla Dislisina. La sua composizione è espressa dalla formola

| | | Calcolo | | Esperienza |
|---|---|---|---|---|
| $C^{60}$ | = | 78,15 | = | 78,2 |
| $H^{46}$ | = | 9,9 | = | 9,6 |
| $O^{7}$ | = | 12,0 | = | 12,2 |

**Taurina.** = La Taurina è stata scoperta da Gmelin. Essa trovasi nelle acque

madri da cui è stato separato l'acido coloidico. Il processo più semplice per otteneria, consiste nel far bollire la bile con acido cloridrico, finchè il liquido dapprima torbo, si sia perfettamente schiarito. Si separa l'acido coloidico, e si evapora finchè la maggior parte del sale marino si sia depositato. Si aggiunge alle acque madri cinque o sei volte il loro volume di alcool, e si abbandona il liquido. A capo di un certo tempo la Taurina si deposita in begli aghi cristallini. Si lavano con alcool, e si fanno ridisciogliere e cristallizzare nell'acqua.

La Taurina pura cristallizza in prismi esaedri terminati da delle piramidi a quattro o sei facce: questi cristalli, di una bellezza rimarchevole, sono duri, sgretolano sotto il dente, e posseggono un sapor fresco che non è nè salato nè dolce. La Taurina è senz'azione sui colori vegetabili, è solubile in quindici volte e mezzo il suo peso d'acqua a 12°, ed è più solubile a caldo.

L'alcool non la scioglie che in piccolissima dose; l'acido solforico e l'acido azotico la disciolgono senza decomporla, anche alla temperatura dell'ebullizione. A 100°, i cristalli di Taurina non perdono punto del loro peso. Ad una temperatura più alta anneriscono e gonfiano, sviluppando un'odore simile a quello che esala l'indaco che si carbonizza. Sottoposta alla distillazione secca, la Taurina fornisce un olio empireumatico, bruno e denso; si ottiene inoltre una piccola quantità di un liquido acquoso, di sapore dolciastro e empireumatico, che arrossa il tornasole, e sviluppa dell'ammoniaca quando si tratta colla calce. Questo liquido colora di rosso il percloruro di ferro. Le antiche analisi della Taurina aveano condotto alla formola

$$C^4H^7AzO^{10};$$

ma Rediembacher ha osservato ultimamente; che questo corpo contiene il 26 p. °/₀ di zolfo, per cui la sua formola si riduce a

$$C^4H^7AzS^2O^8.$$

**Acido colinico o colico.** = Le basi alcaline, la calce, la barite la stronziana, l'ossido di piombo e i suoi sali basici attaccano l'acido colcico, ne sviluppano dell'azoto e dell'idrogeno sotto forma di ammoniaca, e danno origine a un nuovo acido scoperto da Dermarcay, cioè all'acido Colinico. Quest'acido non dev'essere confuso coll'acido colinico di Berzelius, nè coll'acido colico di Gmelin.

Per prepararlo, si fa fondere una parte di bile con due o tre parti d'idrato di potassa in una capsula d'argento, e vi si aggiunge spesso dell'acqua in piccola dose, finchè lo sviluppo dell'ammoniaca sia cessato. Si toglie l'eccesso di potassa con una piccola quantità d'acqua, poi si scioglie il sapone formato in un'eccesso di questo liquido e vi si aggiunge dell'acido acetico.

La soluzione, chiara in principio, diviene lattiginosa, e col riposo lascia separare un corpo resinoso, friabile, bianco grigiastro, che spesso acquista nell'acqua un'aspetto cristallino. Si raccoglie il precipitato, si lava, si pone in digestione nell'etere, che scioglie facilmente l'acido Colinico, si aggiunge un po'd'alcool alla soluzione eterea e si abbandona all'evaporazione spontanea. L'acido Colinico vi si deposita in grossi tetraedri trasparenti, o in aghi fini, che si purificano e si scolorano con una nuova cristallizzazione. Esposti all'aria, questi cristalli perdono la loro trasparenza, si sciolgono nell'alcool e nell'etere, ma difficilmente nell'acqua. Le loro soluzioni decompongono i carbonati con effervescenza e posseggono un sapore amaro. Scaldato all'aria l'acido Colinico s'infiamma, e brucia come un'acido grasso: non è punto volatile.

La sua composizione allo stato d'idrato è espressa dalla formola $C^{18}H^{35}O^9$.

**Acido colico di Gmelin.** = Per ottenere quest'acido, si stempera il precipitato ottenuto trattando la bile col sottoacetato di piombo, nell'acido acetico, si decompone coll'idrogeno solforato, si separa il solfuro di piombo, e si evapora il liquido. Si ottengono in questo modo dei finissimi aghi di acido Colico, che si purificano con delle nuove cristallizzazioni. Trattando il solfuro di piombo coll'alcool, precipitando la soluzione con acqua per separarne la parte resinosa, filtrando ed evaporando si ottiene una nuova quantità di cristalli. L'acido Colico purificato si presenta sotto la forma di aghi fini, che compressi fra della carta sugante acquistano un'aspetto setaceo.

Digitized by Google

Il loro sapore è dolce ed astringente. Si fondono in un liquido bruno oleoso, che riscaldato in contatto dell'aria s'infiamma e brucia con fiamma fuliginosa. Sottoposto alla distillazione secca sviluppa dell'ammoniaca. Questo carattere lo fa differire essenzialmente dall'acido Colinico di Demarcay, e dimostra che contiene dell'azoto. È poco solubile nell'acqua, ma solubile nell'alcool. La sua composizione non è anche stata determinata.

Berzelius ha distinto coi nomi d'acido Fellanico e Colanico due acidi che crede aver trovato nella bile putrefatta. L'acido Colanico sembra non essere altra cosa che l'acido Coloidico.

L'acido Fellanico forma colla barite un sale poco solubile nell'acqua a freddo, ma solubile a caldo nell'acqua, e nell'alcool bollente, depositandosi col raffreddamento sotto la forma di prismi incolori e lucidi.

**Sostanza colorante della bile.** = La sostanza verde giallastra, a cui la bile deve il suo colore, non è inerente alla composizione del sale di soda che costituisce la bile, in quanto che essa è separata dal carbone animale.

Il cloruro di bario precipita la sostanza colorante della bile da una soluzione alcoolica di quest'umore. Il precipitato di color verde scuro cede la barite all'acido cloridrico, mentre la sostanza colorante resta allo stato insolubile; tuttavia essa sciogliesi in parte nell'alcool con un color bruno verdastro: un'altra porzione resta allo stato insolubile.

**Concrezioni biliari.** = Le concrezioni che formansi nella vessicola biliare compongonsi di colesterina, bene spesso pura, ma talvolta mista al mucco ed alla sostanza colorante della bile disseccata. Alcuni di questi calcoli hanno la grossezza di un uovo di piccione.

Quando se ne trovano parecchi insieme, invece di presentare una forma ovoide, sono terminati da delle superficj piane formanti dei poliedri. Il loro colore varia dal bianco al giallo sporco o al bruno verdastro. Hanno spesso una frattura cristallina. Ecco alcune analisi di calcoli biliari.

| | Glaube | | Brandes | |
|---|---|---|---|---|
| Colesterina | 56 | 81,26 | 69,7 | 81,7 |
| Resina biliare | 8 | 3,12 | 5,6 | 3,8 |
| Sostanza colorante | 15 | 9,38 | 11,4 | 7,6 |
| Albumina coagulata | 9 | — | — | — |
| Mucco | 12 | 6,25 | 13,3 | — |
| Albumina solubile e Sali. | — | — | — | 3,8 |

Raramente i calcoli biliari sono formati di sostanze minerali; nonostante vi si trovano qualche volta dei carbonati di calce e di magnesia. Bally e Henry hanno esaminato un calcolo che aveva la composizione seguente.

| | |
|---|---|
| Carbonato di calce con tracce di Carbonato di magnesia | 72,7 |
| Fosfato di calce | 13,5 |
| Mucco, Sostanze coloranti, Ferro ossidato | 10,8 |

## CAPITOLO IX.

# Della Digestione e de' suoi prodotti.

Il sangue è destinato a portare nell'organismo i materiali necessarj a riparare le perdite prodotte nell'economia dallo esercizio delle funzioni. Questi materiali, che devono servire al tempo stesso alle funzioni nutritive ed ai bisogni della respirazione, gli sono forniti dagli alimenti. Ma le sostanze svariate di cui si compone il nutrimento degli animali, non passano nel sangue, che dopo aver subito, nello interno della economia, delle modificazioni che le rendono atte a compiere l'ufficio a cui sono destinate.

Questi cambiamenti accadono nell' apparecchio digestivo, nel quale gli alimenti più o meno completamente triturati soggiornano qualche tempo e s' impregnano di liquidi capaci di sciogliere e di dividerli.

Questi liquidi sono la saliva, il sugo gastrico, la bile, il sugo pancreatico e il sugo intestinale. L' azione che esercitano sulle sostanze alimentari è puramente chimica; perciò lo studio della loro composizione è sommamente importante nella ricerca della natura dei fenomeni digestivi. Già conosciamo la composizione della bile: ci restano a studiare gli altri umori che abbiamo indicati.

## *Saliva.*

La Saliva è secreta dalle glandole salivari, situate nell' interno della bocca. È un liquido viscoso, che raccolto in quantità in un bicchiere cilindrico alto e stretto, si divide in due strati, il superiore dei quali si compone d'un liquido mucillagginoso incoloro e limpido, l'altro tiene in sospensione una sostanza bianca e opaca. Stemprata nell'acqua lascia depositare del mucco. La saliva allo stato normale è sempre alcalina a motivo di una certa quantità di soda che contiene. In certe malattie e specialmente nelle affezioni gastriche, la saliva diviene acida e la sua secrezione si fa scarsa, per cui si produce nella bocca quella sensazione di calore e di aridità a tutti ben nota. È chiaro adunque che la saliva si compone di due secrezioni l'una acida e l'altra alcalina, e questa nei casi ordinarj satura la prima e predomina. Dietro ciò, la formazione di quel deposito che accade nell' interno della bocca, conosciuto col nome di tartaro e formato di mucco e di fosfati insolubili, ha una facile spiegazione. Si sa infatti, che i liquidi acidi dell'economia animale tengono disciolti dei fosfati, ma appena l' acido libero è saturato, essi depongonsi allo stato insolubile.

Colla disseccazione, 100 p. di saliva danno meno di uno p. °/₀ di un residuo gommoso, trasparente e incoloro, da cui l' alcool estrae dei cloruri, una sostanza animale solubile ed un po' di grasso, in cui talvolta s' è ritrovato la colesterina. Il residuo liberato dalla soda per mezzo dell'acido acetico e quindi lavato coll'alcool, si compone di mucco e d' una sostanza animale particolare che ne forma la parte essenziale, e che Berzelius ha chiamato

**Ptialina**

Essa sciogliesi nell'acqua, formando un liquido chiaro e viscoso, che non intorbidasi coll' ebullizione e che non è precipitato dall' infusione di galla, dal bicloruro di mercurio, dal sotto-acetato di piombo e dagli acidi minerali, il che lo distingue da tutte le altre sostanze animali. Posta in contatto dell' acqua fredda, imbianchisce completamente, comunicando all' acqua l'aspetto particolare della saliva. Questa soluzione non è intorbidata dal calore nè dagli acidi o dalle basi. L' alcool solo la intorbida quando non è troppo concentrata.

Mitscherlich ha analizzato la Saliva ed è giunto ai resultati seguenti.

Grammi 66,5 di saliva contenevano 0,061 di sostanza insolubile, ossia circa $^1/_{10}$ p. °/₀. Questa quantità di saliva evaporata nel vuoto ha lasciato un residuo di g. 1,121 di cui gr. 0,281 erano insolubili nell'acqua e nell' alcool; 0,352 solubili nell' acqua e insolubili nell' alcool a 0,800, e infine 0,192 solubili in ambedue questi veicoli.

100 p. di questa Saliva esigevano per essere neutralizzate dall' acido solforico, da 0,196 p. a 0,223 di acido, lo che corrisponde a 0,153 e a 0,174 p. °/₀ di soda.

100 parti della stessa Saliva hanno lasciato coll' incinerazione circa $^1/_6$ p. °/₀ di ceneri contenenti.

| | |
|---|---|
| Cloruro di calcio . . . . | 0,180 |
| Potassa combinata all' acido Lattico. . . . . | 0,095 |
| Soda . . . . . | 0,000 |
| Soda combinata al mucco . | 0,164 |
| Fosfato di calce . . . . | 0,017 |
| Silice. . . . . | 0,015 |
| | 0,494 |

La Saliva contiene fra i suoi composti salini anche del solfocianuro di potassio, ma questo sale si distrugge nella calcinazione della saliva, e non si trova più nelle ceneri. È al solfocianuro di potassio che la saliva deve la proprietà di divenir rossa

quando vien trattata colle soluzioni di perossido di ferro.

Le glandole salivari contengono talvolta delle concrezioni pietrose. Ecco alcune analisi di questi corpi.

| *Concrezioni Salivari.* — | Caventou d'Asino | Lassaigne di Cavallo | Henry di Cavallo |
|---|---|---|---|
| Carbonato di calce | 91,6 | 84,0 | 85,5 |
| — di magnesia | » | » | 7,7 |
| Fosfato di calce | 4,8 | 3,0 | 4,4 |
| Sostanza animale | 3,6 | 9,0 | 2,4 |

Leuchs ha osservato recentemente, che la saliva gode della proprietà di sciogliere l'amido, trasformandolo in zucchero. Siffatta proprietà della saliva spande molta luce sull'ufficio di quest'umore nella digestione. L'ossigeno dell'aria imprigionata nella sua schiuma, deve pure avere qualche azione in questa funzione.

## *Sugo Gastrico.*

Il Sugo Gastrico è un liquido acido che lo stomaco separa abbondantemente durante l'atto della digestione. Allo stato normale è incoloro e inodoro, possiede un sapore salato e manifestamente acido. Entra difficilmente in putrefazione, e ne preserva per qualche tempo le sostanze animali che impregna. Il liquido che bagna le pareti dello stomaco nell'intervallo delle digestioni non sembra essere del sugo gastrico, poichè è neutro alla carta reattiva.

È stato molto discusso sulla natura chimica del Sugo Gastrico.

È oggi fuori di dubbio che contiene un principio analogo alla diastasia. Esso è stato distinto col nome di

**Pepsina** o di **Gasterase**.

Questa sostanza è stata recentemente isolata da Vogel figlio. Egli ha tagliato in piccoli pezzi la parte glandulosa dello stomaco di majale, e l'ha lasciata in infusione nell'acqua distillata fredda finchè non s'è manifestato un odore putrido. Allora ha precipitato l'infusione acquosa per mezzo dell'acetato di piombo. Il precipitato bianco fioccoso formatosi contiene la Pepsina accompagnata da molta albumina. Questo precipitato lavato bene è stato posto in sospensione nell'acqua, e fatto traversare da una corrente d'idrogeno solforato.

Il liquido filtrato ha lasciato sulla carta dell'albumina coagulata con del solfuro di piombo, mentre esso contiene la Pepsina e dell'acido acetico. Una debole quantità d'acido cloridrico aggiunta al liquido basta per renderlo atto a determinare una digestione artificiale.

Filtrando il liquido, evaporandolo a bagno maria fino a consistenza siropposa, e aggiungendovi dell'alcool assoluto, si forma un precipitato voluminoso biancastro, consistente in Pepsina. Essa contiene sempre un poco d'acido acetico, dal quale si libera completamente, scaldandola alcune ore a bagno maria.

Così disseccata è una polvere bianca, che disciolta nell'acqua non manifesta la minima reazione acida. Secondo Vogel contiene

C = 57,72
I = 5,67
Az = 21,09
O = 15,52

La reazione acida che possiede il sugo gastrico è dovuta alla presenza di un acido libero, e non a quella del bisolfato di calce, come alcuni opinavano. Infatti, un cristallo di spato calcare tenuto immerso per qualche tempo nel sugo gastrico si corrode e perde di peso. Prout, Tiedmann e Gmelin hanno riscontrato nel sugo gastrico dell'acido cloridrico libero. Questi due ultimi chimici indicano inoltre dell'acido acetico nel sugo gastrico del cane, e dell'acido butirrico in quello del cavallo.

Schultz ha confermato l'esistenza di un acido volatile nel chimo di varj animali; ma secondo le sue esperienze quest'acido non sarebbe l'acido cloridrico, ma sivvero l'acido acetico.

Recentemente, Bernard e Barreswill hanno ripetuto queste esperienze, e sono giunti a dei resultati intieramente diversi. Secondo

questi chimici il sugo gastrico non contiene nè acido acetico libero, nè acetati, e l'acido cloridrico che si raccoglie alla fine della distillazione, non si forma che per l'azione di un acido più fisso sui cloruri alcalini che tutti i liquidi dell'economia animale contengono. Essi concludono dalle loro esperienze, che il sugo gastrico contiene dell'acido lattico e dell'acido fosforico allo stato libero. Il primo di questi acidi era già stato indicato da Chevreul e da Lassaigne.

## *Sugo Pancreatico*

Il Sugo Pancreatico è un liquido viscoso, trasparente o leggiermente opalino, che possiede un sapore alquanto salato e la consistenza del siero.

Tiedmann e Gmelin hanno raccolto il sugo pancreatico di un cane, ponendo un tubo di vetro nel canale pancreatico di questo animale. Le prime gocce che ne ne scolarono erano debolmente acide, la porzione restante era alcalina. Tutti gli altri fisiologi e chimici che hanno studiato il sugo pancreatico, gli hanno riconosciuto una reazione alcalina. Il sugo pancreatico sembra contenere un poco d'albumina, poichè il calore lo coagula in parte.

Contiene 8 p°/₀ di residuo solido. Ecco i resultati di due analisi di sugo pancreatico di cane e di montone, fatte da Gmelin e Tiedemann

| | Cane | Montone |
|---|---|---|
| Acqua . . . . . | 917,2 | 963,5 |
| Sostanza estrattiva e Sali solubili nell'alcool | 36,8 | 15,5 |
| Sostanze caseose solubili nell'acqua . . . . | 15,3 | 2,8 |
| Albumina e Sali. . . | 35,5 | 22,4 |

Bouchardat e Sandras hanno costatato recentemente che il sugo pancreatico delle galline trasforma rapidamente l'amido in destrina e in glucose. Questo fatto rende molto probabile l'esistenza di un principio analogo alla diastasia nel sugo pancreatico. Secondo Bernard o Barreswill, il sugo pancreatico è analogo alla saliva, ma contiene maggiore quantità di principio attivo. Reso acido può agire come il sugo gastrico, e non solo diviene atto a rimpiazzarlo, ma dotato ancora di maggiore energia.

## *Fenomeni chimici della Digestione.*

I cambiamenti che subiscono le sostanze alimentari nell'apparecchio digestivo, sono dovuti ad una serie di reazioni puramente chimiche, esercitate dai varj liquidi che sgorgano di continuo nel canale digestivo. Gli antichi avevano delle idee false relativamente al fenomeno della digestione; essi ammettevano che gli alimenti fossero trasformati nello stomaco in sostanze atte ad essere assimilate: oggi, tutte le osservazioni portano a credere, che nessuna sostanza organica si crea nell'organismo animale, e che gli alimenti non subiscono nel tubo digestivo altre modificazioni che quelle necessarie a renderli solubili o a dividerli.

Il dissolvimento degli alimenti nell'apparecchio digerente, si effettua per l'influenza di certe sostanze azotate analoghe alla diastasia. Questa sorta di fermenti, si riscontrano nella saliva, nel sugo gastrico e nel sugo pancreatico. L'azione di questi umori è dunque puramente chimica, e può effettuarsi anche al di fuori dell'organismo, come hanno dimostrato le celebri esperienze del nostro Spallanzani. Egli procuravasi del sugo gastrico, facendo ingoiare a degli uccelli delle spugne attaccate a dei fili, che lasciava qualche tempo nel loro stomaco e quindi spremeva dopo averle ritirate. Dopo aver mescolato il sugo gastrico a degli alimenti masticati, introduceva il miscuglio in piccoli tubi di vetro, che esponeva al calore del corpo umano portandoli sotto le ascelle, e a capo di quindici giorni gli alimenti erano trasformati in una poltiglia del tutto liquida e omogenea.

Le esperienze di Spallanzani, ripetute da Gmelin e da molti altri fisiologi, provavano ad evidenza la proprietà dissolvente del sugo gastrico, ma non indicavano nessun principio speciale che operasse tale dissoluzione. Nel 1834 le esperienze di Eberlè vennero a rischiarare questo soggetto. Esso dimostrarono, che ponendo in digestione la membrana muccosa dello stomaco, precedentemente lavata e disseccata con dell'acqua debolmente acidulata con acido cloridrico, si ottiene un liquido capace di sciogliere l'albumina coagulata o la carne cotta, mentre questi alimenti non si disciolgono nè per l'azione sola di un

Digitized by Google

acido nè per l'influenza esclusiva della membrana animale.

Più tardi Schwan e Vogel figlio scoprirono nel sugo gastrico la sostanza, che, a guisa della membrana animale di Eberiè, rende questo umore capace di sciogliere le sostanze alimentari, e in special modo le fibrinose. Essi diedero il nome di *Pepsina* a questa sostanza, e stabilirono che la sua azione sulle sostanze fibrinose è analoga a quella della diastasia sulla fecola, ma che non si manifesta se non in presenza di un acido libero, e specialmente dell'acido cloridrico.

Finalmente le esperienze di Bouchardat e Sandras, e di Dumas e Cahours, hanno dimostrato, che l'ufficio dell'acido nel sugo gastrico consiste nel rammollire e idratare le sostanze albuminoidi e fibrinose introdotte nello stomaco; e quindi, quello della pepsina nel renderle solubili ed atte ad essere assorbite. La presenza di un acido libero è una condizione indispensabile all'azione della pepsina sulle sostanze azotate.

Dumas ha osservato, che filtrando il sugo gastrico su della creta, gli si fanno perdere del tutto le sue proprietà dissolventi, le quali possono essergli rese acidulandolo nuovamente con acido nitrico; di più Bernard e Barreswill assicurano, che rendendolo alcalino, si può invertire la sua azione e renderlo atto a sciogliere l'amido come fa la saliva. (1)

Le sostanze amilacee non sono rese solubili dalla saliva che in piccola dose; giunte nello stomaco la loro dissoluzione s'arresta perchè il sugo gastrico non è atto a disciorle. Secondo Bouchardat e Sandras esse si trasformerebbero in gran parte in acido lattico, e terminerebbero di essere assorbite nel duodeno e nell' intestino tenue, per l'azione dissolvente del sugo pancreatico.

Il sugo gastrico non manifesta la minima azione sulle sostanze grasse: l'assorbimento di queste sembra effettuarsi per mezzo della bile, che per la sua natura e le sue proprietà somiglia tanto ai saponi, ed è atta eminentemente, se non a sciogliere, almeno a emulsionare i grassi, e a presentarli agli orifizi dei chiliferi in uno stato di divisione favorevole al loro assorbimento.

Concludiamo adunque da tutto ciò che abbiamo detto relativamente alla digestione, che questa funzione si compie in gran parte per mezzo di fenomeni di fermentazione, gli agenti dei quali sono la diastasia della saliva e del sugo pancreatico, e la pepsina del sugo gastrico; che la prima ha per iscopo la dissoluzione delle sostanze amilacee e la seconda quella delle albuminoidi; e infine le sostanze grasse sono rese assorbibili per mezzo della bile.

(1) Recentemente Mialhale ha impugnato questo fatto, citando delle esperienze proprie

## *Chilo e Linfa*

L'assorbimento delle vene, sì attivo alla superficie dello stomaco, porta direttamente nel sangue la maggior parte degli alimenti azotati resi solubili dall'azione del sugo gastrico.

I prodotti della digestione intestinale passano nel sangue in un modo meno diretto; essi rendonsi prima nei chiliferi, ove costituiscono un' umore particolare conosciuto col nome di Chilo.

È impossibile ottenere del chilo allo stato puro, in quanto che i vasi chiliferi sono di una estrema tenuità e si anastomizzano benissimo coi vasi linfatici; perciò non si può raccogliere esente di linfa, e le proprietà attribuite al chilo devono riferirsi ad un miscuglio di chilo e di linfa. (2)

Il Chilo è descritto come un liquido bianco e latiginoso, qualche volta roseo ed anche rosso, contiene dell'albumina e della fibrina, per cui si coagula spontaneamente a capo di otto o dieci minuti. Il siero che bagna il coagulo di fibrina formato si coagula col calore. È probabile che l'albumina del chilo sia dovuta alla linfa che vi si versa. Il Chilo è ricco di globuli di grasso, e contiene i sali che si riscontrano nel sangue. Ecco d'altronde le analisi di Chilo del dutto toracico del cavallo, eseguite da Tiedemann e Gmelin.

| | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| Acqua . . . | 924,3 | 949,8 | 918,03 |
| Coagulo . . | 17,5 | 4,2 | 7,08 |
| Albumina . . | 45,5 | 34,3 | 42,08 |
| Sostanze grasse | tracce | id | 16,12 |
| Estratto acquoso | 7,9 | 8,3 | 11,08 |
| Estratto alcoolico e Sali. | 5,6 | 2,3 | 2,00 |

(2) Ordinariamente si raccoglie il chilo dal dutto toracico, che presenta esattamente queste condizioni.

Digitized by Google

Queste analisi bastano a dimostrare entro quali estesi limiti la composizione del Chilo può variare. Si osservano specialmente delle differenze considerevoli nelle proporzioni delle sostanze grasse; ma queste variazioni non hanno nulla di sorprendente, giacchè la composizione del chilo deve cambiare necessariamente colla natura degli alimenti ingeriti.

Tiedemann e Gmelin hanno analizzato la linfa, che può essere raccolta allo stato puro molto più facilmente del chilo. Essa presentava la seguente composizione

| | |
|---|---|
| Acqua | 961,0 |
| Fibrina | 2,5 |
| Albumina | 27,5 |
| Cloruro di sodio, Carbonato e Fosfato di soda e Sostanza animale | 2,5 |
| Sostanza estrattiva e Lattato di Soda | 6,9 |

## CAPITOLO X.

# Escrementi.

Gli escrementi si compongono del residuo degli alimenti, e di tutti i prodotti delle secrezioni che vengono ad unirvisi. Si distingue col nome di *Meconio* la sostanza che si accumula nel tubo intestinale del feto: essa è formata soltanto dai prodotti di queste secrezioni. Non v'ha che una sola analisi di meconio, ed è dovuta a Simon.

Egli v'ha riscontrato i seguenti principj

| | |
|---|---|
| Colesterina | 16,00 |
| Sostanze estrattive mescolate alla bile | 14,00 |
| Caseina | 34,00 |
| Sostanze della bile | 10,00 |
| Mucco, Albumina e Sali | 26,00 |
| | 100,00 |

Le ceneri del meconio sono state analizzate da Payen, che v' ha trovato dei carbonati alcalini e del fosfato di calce.

È interessante il confronto fra l'analisi del meconio e quella delle sostanze fecali d'un fanciullo di sei giorni nutrito col latte della madre.

100 parti di queste contenevano

| | |
|---|---|
| Sostanze grasse senza Colesterina | 52 |
| Sostanza colorante della bile e Grasso | 16 |
| Albumina, e Caseina coagulata | 18 |
| Acqua | 14 |
| | 100 |

Berzelius ha esaminato le sostanze fecali dell'uomo sviluppato, ed è giunto ai seguenti resultati

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acqua | | | 75,3 |
| Sostanze solubili nell'acqua | Bile | 0,9 | 5,7 |
| | Albumina | 0,9 | |
| | Sos. estratt. | 2,7 | |
| | Sali | 1,2 | |
| Sostanze insolubili provenienti dal tubo intestinale | | | 7,0 |
| Mucco, Resina biliare, Grasso, Sostanza animale particolare ec. | | | 14,0 |
| | | | 100,0 |

Per determinare la natura dei sali contenuti nelle materie fecali, Berzelius ha trattato tre once di escrementi freschi con una grande quantità d'acqua. La soluzione acquosa evaporata a secchezza, ha lasciato un residuo, che ha dato colla calcinazione, gr15,5 di cenere composta di

| | |
|---|---|
| Carbonato di soda proveniente dal Lattato | 3,5 |
| Cloruro di sodio | 4,0 |
| Solfato di soda | 2,0 |
| Fosfato di magnesia | 2,0 |
| » di calce | 4,0 |
| | 15,5gr. |

Gli escrementi secchi lasciano colla incinerazione il 15 p°/₀ di ceneri nere, contenenti

| | |
|---|---|
| Fosfato di calce e di magnesia | 0,100 |
| Carbonato di soda | 0,008 |
| Solfato di soda con tracce di Solfato di potassa e Fosfato di soda | 0,008 |
| Silice | 0,016 |
| Carbone | 0,018 |
| | 0,150 |

Digitized by Google

## *Concrezioni Intestinali.*

Si conoscono col nome di *Bezoar Orientali*, certe concrezioni che si formano nel canale intestinale degli animali, specialmente della razza bovina. Essi hanno spesso un nucleo formato di peli intrecciati, che gli animali ingojano nel leccarsi, e la sostanza che li costituisce per la maggior parte sembra avere origine dalla bile, poichè è stata riscontrata in certi calcoli contenuti nella vessicola biliare. Essa costituisce un' acido particolare, che ha ricevuto il nome di

**Acido litofellico**

Per ottenerlo allo stato puro, basta sciogliere nell' alcool i calcoli che ne sono formati, scolorire la soluzione con del carbone animale ed evaporare. Si presenta sotto la forma di piccoli prismi esagoni, lucidi, duri e facili ad essere polverizzati. Questi cristalli sono insolubili nell' acqua e pochissimo solubili nell'etere, fusibili a 205°, e si trasformano col raffreddamento in una massa vetrosa, fusibile fra 106° e 110°, che costituisce una vera modificazione isomerica, la quale disciolta nell' alcool riproduce col raffreddamento dei nuovi cristalli di acido Litofellico ordinario.

Woehler gli assegna la formola

$$HO,C^{40}H^{35}O^{7}.$$

Trattato coll'acido nitrico dà origine ad un nuovo corpo, l'acido *Litazofellico*, il quale, secondo Malaguti e Sarzean, contiene due equivalenti di acido ipoazotico e sei equivalenti d'ossigeno, che rimpiazzano insieme 8 equivalenti d'idrogeno.

Esso ha infatti la formola seguente

$$C^{40}H^{26}Az^{2}O^{23}=$$
$$C^{40}H^{36}O^{8}-H^{8}+O^{6}+Az^{2}O^{4}.$$

Secondo gli stessi chimici, il prodotto acido della distillazione secca dell' acido Litofellico rappresenta la composizione di questo acido, meno gli elementi di due equiv. di acqua.

È questo l'acido *Pirolitofellico*, ed ha la composizione seguente

$$C^{40}H^{34}O^{6}.$$

## *Gas intestinali*

Lo stomaco non contiene generalmente che dell'aria, la quale è ingojata dagli animali durante la deglutizione; ma bentosto, una porzione dell'ossigeno di quest'aria è assorbita, e nell'intestino tenue non si riscontra che dell'azoto, a cui vengono ad aggiungersi dell'acido carbonico, dell'idrogeno, dei gas carburati e delle quantità notevoli d'idrogeno solforato.

Allo stato normale, cioè negl' individui sani, i gas intestinali sono sempre poco abbondanti, ma la loro quantità aumenta considerevolmente nelle cattive digestioni. La qualità del nutrimento ha una grandissima influenza sulla produzione di questi gas, giacchè essi produconsi costantemente nell'intestino tenue, in conseguenza della decomposizione spontanea che vi subiscono gli alimenti.

Il tubo digerente del feto vivente non contiene alcun gas.

Ecco le analisi pubblicate da Chevreul e da Magendie sui gas contenuti negl'intestini di alcuni supplizziati.

1° Il tubo digerente d'un giovine di 24 anni, che avea preso due ore prima del suo supplizio del pane di prigione, del formaggio svizzero e dell' acqua appena tinta, conteneva

| | Stomaco | Intest. tenue | Intest. grossi. | |
|---|---|---|---|---|
| Ossigeno | 11,00 | 0,00 | 0,00 | con tracce d'Idrogeno solforato. |
| Acido Carbonico | 14,00 | 24,39 | 43,50 | |
| Idrogeno puro | 3,55 | 53,33 | 4,47 | |
| Azoto | 71,45 | 20,28 | 52,03 | |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | |

2°. L' intestino di un giovane di 24 anni, che avea fatto lo stesso pasto del precedente conteneva.

| | Intestino tenue | Intestino grosso | |
|---|---|---|---|
| Acido Carbonico | 40,00 | 70,00 | con tracce d' Idrogeno carbonato. |
| Idrogeno puro | 51,15 | 11,60 | |
| Azoto | 8,85 | 18,40 | |
| | 100,0 | 100,0 | |

3°. Infine nelle viscere di un uomo di 28 anni, che avea mangiato quattr' ore prima della sua morte del pane, della carne colla, delle lenticchie, e bevuto del vino rosso fu trovato.

| | Int. tenue | Cieco | Retto |
|---|---|---|---|
| Acido Carbonico | 23,00 | 12,50 | 42,86 |
| Idrogeno puro | 8,40 | 7,50 | 0,00 |
| Idrogeno Carbonato | 0,00 | 12,50 | 11,18 |
| Azoto | 66,60 | 67,50 | 45,96 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Vauquelin ha analizzato i gas provenienti da animali morti di malattia; essi contengono molto acido carbonico, dello idrogeno carbonato, del gas idrogeno solforato e pochissima aria.

## CAPITOLO XI.

# Altri prodotti dell' organismo animale

### *Del Latte*

La storia di quest' umore è stata da noi fatta in gran parte quando abbiamo trattato de' suoi principj costituenti, la caseina, lo zucchero di latte e gli acidi del burro. Il Latte è una soluzione acquosa di caseina, di zucchero di latte e di varj sali, la quale tiene in sospensione dei globuli di burro.

Esso contiene da 10 a 13 p. °/₀ di sostanze solide, il resto è acqua.

Ecco d' altronde i resultati delle analisi che Henry e Chevallier hanno fatto del Latte di donna, di vacca e d'asina.

| | di Donna | di Asina | di Vacca |
|---|---|---|---|
| Caseina | 1,52 | 1,82 | 4,48 |
| Burro | 3,53 | 0,11 | 3,13 |
| Zucchero di Latte | 6,50 | 6,08 | 4,77 |
| Sali | 0,45 | 0,34 | 0,60 |
| Acqua | 87,98 | 91,65 | 87,02 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Il Latte non è coagulato dal calore, ma la membrana dello stomaco dei giovani vitelli, e gli acidi, lo coagulano prontamente. Quando si riscalda in contatto dell' aria, si cuopre di una pellicola bianca, che si rinnuova ogni qual volta si toglie. Essa consiste in caseina alterata per l'influenza dell' ossigeno atmosferico.

Quando si evapora il latte nel vuoto, che si lava il residuo con un miscuglio d'etere e d'alcool, il burro vi si discioglie; trattandolo inseguito con dell' acqua fredda, si sciolgono i sali e lo zucchero di latte; e non resta in definitiva che della caseina

allo stato insolubile. Questo è il processo che s' impiega ordinariamente per analizzare il latte.

Sembra che i globuli butirrosi del latte allo stato fresco e normale sieno racchiusi in una vessicola di sostanza albuminosa. Infatti, trattando il latte in tale stato con dell' etere, non si giunge a sciogliere il burro, nel mentre che tale soluzione si effettua prontamente dopo aver riscaldato il latte con un po' d' acido acetico. Si sa infatti che quest' acido scioglie l' albumina.

Il Latte appena secreto è ordinariamente dotato di reazione alcalina, ma lasciato esposto all' aria non tarda a divenire acido. La caseina che contiene, si trasforma, sotto l'influenza dell'ossigeno, in un fermento particolare, che opera la trasformazione della lattina in acido lattico. La produzione di quest'acido è indicata dall'accagliamento del latte. Se il latte che ha cominciato ad accagliarsi spontaneamente, viene abbandonato a se stesso in vasi chiusi, all'ordinaria temperatura, o meglio alla temperatura di 24° o 30°, vi si stabilisce un vivo sviluppo di gas, ed una porzione di lattina si converte allora in zucchero d' uva, il quale per l'azione della caseina alterata, si decompone in alcool ed acido carbonico. Allora, colla distillazione si ottiene un'alcool carico di ammoniaca e dotato dell' odore dell' acido butirrico. Il Latte che ha subito la fermentazione alcoolica, abbandonato all'aria si converte in aceto debole.

Fra i sali contenuti nel latte, i più meritevoli di osservazione sono il bicarbonato di soda ed il fosfato di calce. Al primo, il latte deve la sua alcalinità e la proprietà che possiede di fare effervescenza col riscaldamento.

L' ufficio del fosfato di calce nel latte è di somma importanza, attesochè gli è dovuto l'accrescimento dello scheletro dei piccoli animali.

Secondo le ricerche di Hadlen, 100 p. di latte di due vacche contenevano

| | 1 | 2 |
|---|---|---|
| Fosfato di calce . . | 0,231 . | 0,341 |
| . . di magnesia | 0,042 . | 0,065 |
| . . di ferro . . | 0,007 . | 0,097 |
| Cloruro di potassio . | 0,144 . | 0,187 |
| Cloruro di sodio . . | 0,024 . | 0,034 |
| Soda . . . . . | 0,042 . | 0,045 |

Si deve però osservare, che, siccome nel latte dell'uomo e degli animali ritrovansi moltissimi sali che sono stati ingeriti col nutrimento, come il carbonato di soda, l' ioduro di potassio il sal marino ec. ec. bisogna, quando si fa l' analisi del latte, aver riguardo alla natura dei sali contenuti nel cibo che l' animale ha preso.

## *Uova*

Le Uova degli uccelli si compongono di tre parti, il *guscio*, il *chiaro* ed il *torlo*.

Vauquelin e Proust hanno fatto l' analisi del guscio delle uova di gallina, ed hanno ottenuto.

| | Vauquelin | Proust |
|---|---|---|
| Carbonato di calce . | 89,6 . . | 97 |
| Fosfato di calce con un po' di Fosfato di magnesia.. . . . . | 5,7 . . | 7 |
| Sost. animale solforata | 4,7 . . | 2 |

Il chiaro dell'uovo consiste in una concentrata soluzione d' albumina contenuta in sottilissime cellule membranose. Esso contiene da 12 a 14 p. °/₀ di albumina.

Proust ha determinato la natura e la proporzione dei materiali inorganici contenuti nel chiaro d' uovo.

Ecco i resultati a cui è giunto, incenerando questa sostanza e analizzandone le ceneri.

| | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| Acido Solforico. . . | 0,29 | 0,05 | 0,18 |
| Acido Fosforico . . | 0,45 | 0,46 | 0,48 |
| Cloro . . . . . | 0,94 | 0,93 | 0,87 |
| Potassa e Soda, in parte allo stato di Carbonato | 2,02 | 2,83 | 2,73 |
| Calce e Magnesia . | 0,30 | 0,25 | 0,32 |

Il torlo è costituito da una vera emulsione, formata da una soluzione acquosa di vitellina, che tiene in sospensione un' olio particolare, conosciuto da lungo tempo col nome di *Olio di uova*. Per estrarlo, i farmacisti torrefanno i torli delle uova coagulati col calore, e quindi li spremono. In tal modo, si estrae da ciascun torlo circa tre grammi di un'olio denso e giallo

rossastro che si solidifica col raffreddamento. Possiede un odore particolare ed un sapore grato; irrancidisce con molta facilità a motivo dei frammenti di sostanze animali che contiene. Per purificarlo converrebbe sciogliere nell' etere.

La natura particolare di quest'olio non è anche conosciuta; si sa solamente che contiene dello zolfo e del fosforo, e secondo Gobley quest' ultimo principio vi sarebbe contenuto allo stato di acido fosfoglicerico, ma le recenti osservazioni di Sau stanno a dimostrare che v'è piuttosto semplicemente disciolto, e che l'acido fosfoglicerico è il resultato dell' assorbimento dell' ossigeno atmosferico.

Incenerando il torlo dell' uovo con del nitrato di potassa e quindi col nitrato di calce, Proust ha determinato la proporzione dei materiali inorganici che contiene. Ecco i resultati che ha ottenuti

| | 1 | 2 |
|---|---|---|
| Acido Solforico. | 0,21 | 0,06 |
| Acido Fosforico | 3,56 | 3,50 |
| Cloro | 0,39 | 0,28 |
| Potassa e Soda, in parte allo stato di Carbonato | 0,50 | 6,27 |
| Calce e Magnesia | 0,68 | 0,61 |

## *Ossa.*

Le Ossa si compongono di una parte inorganica terrosa, la quale loro comunica la solidità, e d' una parte organica formata di una sostanza cartilaginosa. Gahn, chimico svedese, fu il primo a riconoscere che la parte minerale delle ossa è formata principalmente di fosfato di calce: essa contiene inoltre del carbonato di calce, del fluoruro di calcio, della magnesia, probabilmente allo stato di fosfato, e qualche traccia di ossido di ferro o di manganese. Per separare la parte inorganica delle ossa, basta calcinarle fortemente in presenza dell'aria. In tal modo tutta la sostanza organica si distrugge, e ottiensi un residuo terroso perfettamente bianco, che conserva ordinariamente la forma primitiva dell'osso. Se si opera questa calcinazione in vasi chiusi, la sostanza organica invece di bruciare si carbonizza soltanto, e ottiensi un residuo nero che serve alla preparazione del nero di avorio.

Si possono anche estrarre completamente le sostanze terrose dalle ossa, facendo digerire queste ultime a freddo nell'acido cloridrico allungato: i sali minerali si disciolgono, e la sostanza cartilaginosa resta sotto la forma di una massa molle, flessibile e trasparente, la quale coll'ebullizione nell'acqua, si risolve quasi intieramente in gelatina.

L' acido idroclorico toglie sempre alle ossa, anche a freddo, una porzione della loro sostanza animale, di modo che volendo determinare in esse il rapporto degli elementi organici cogl' inorganici, non bisogna ricorrere a questo metodo, ma invece alla semplice calcinazione in vasi aperti.

Ecco due analisi di ossa allo stato normale, eseguite da Berzelius.

| | *Ossa di uomo* | *Ossa di bove* |
|---|---|---|
| Cartilagine completamente solubile nell' acqua | 32,17 | 33,30 |
| Vasi | 1,13 | |
| Fosfato di calce basico con un po' di Fluoruro di calcio | 53,04 | 57,35 |
| Carbonato di calce | 11,30 | 3,85 |
| Fosfato di magnesia | 1,16 | 2,05 |
| Soda con pochissimo Cloruro di sodio | 1,20 | 3,45 |
| | 100,00 | 100,00 |

## *Denti*

I denti si compongono di tre parti, cioè di *Smalto*, di *Cemento* e di *Sostanza ossea propriamente detta.*

Lo smalto è quella sostanza dura, incida e liscia, che forma una specie di vernice intorno all'osso dentario. Si giunge a distaccarla dopo aver disseccato il dente

a 120°. Essa contiene maggior quantità di sostanze terrose delle altre parti dei denti.

Berzelius ha analizzato lo smalto dei denti dell'uomo e del bove, ed ha ottenuto i seguenti resultati.

| | *Smalto di uomo* | *Smalto di bove* |
|---|---|---|
| Fosfato di calce, con Fluoruro di calcio. | 88,5 | 85,0 |
| Carbonato di calce | 8,0 | 7,1 |
| Fosfato di magnesia | 1,5 | 3,0 |
| Soda | 1,1 | 1,4 |
| Membrana bruna appartenente all'osso dentario | 2,0 | 3,5 |

La composizione del cemento e dell'osso dentario si accosta assai più a quella delle altre ossa.

## *Sostanza Cerebrale e Nervosa.*

La midolla spinale ed il cervello si compongono di una sostanza albuminoide contenente una grande quantità d'acqua e varie sostanze grasse particolari. Secondo Fremy, nel cervello umano queste sostanze trovansi nella seguente proporzione.

| | |
|---|---|
| Acqua | 88 |
| Albumina | 7 |
| Sostanze grasse | 5 |
| | 100 |

Quando si fa bollire a più riprese nell'alcool del cervello tagliato a piccoli pezzi, e quindi si tratta con etere, prima freddo e poscia bollente, rimane indisciolta dell'albumina cerebrale, mentre della colesterina, dell'acido cerebrico, dell'acido oleofosforico, dell'oleina, della margarina e delle tracce di acidi grassi restano disciolte.

### Acido cerebrico.

È stato scoperto da Fremy. Quando si evapora il liquido proveniente dal trattamento del cervello coll'etere, e si stempra il residuo viscoso nell'etere freddo, resta una sostanza bianca in gran parte insolubile, la quale contiene dell'acido Cerebrico, dell'acido oleofosforico, della soda e del fosfato di calce. Si tratta con alcool bollente acidulato con poco acido solforico, si filtra e si lascia raffreddare. Allora l'acido Cerebrico cristallizza, e si purifica dall'acido oleofosforico trattandolo a freddo con dell'etere.

L'acido così ottenuto è bianco e formato di grani cristallini. È intieramente solubile nell'alcool bollente. Possiede la proprietà rimarchevole di gonfiarsi nell'acqua senza disciogliervisi. Non si fonde che ad una temperatura molto alta e vicina a quella della sua decomposizione. Brucia spandendo un odore caratteristico, lasciando un carbone acido e difficile ad incenerirsi. Scaldato coll'acido nitrico si decompone lentamente; l'acido solforico lo annerisce con molta prontezza.

Secondo le analisi di Fremy e di Thomson, l'acido Cerebrico contiene

| | Fremy | Thomson |
|---|---|---|
| Carbono | 66,7 | 67,04 |
| Idrogeno | 10,6 | 10,85 |
| Azoto | 2,3 | 2,24 |
| Fosforo | 0,9 | 0,46 |
| Ossigeno | 19,5 | 19,47 |

L'acido Cerebrico si combina a tutte le basi, producendo dei sali particolari, che distinguonsi per la loro grande insolubilità nell'acqua.

### Acido oleofosforico.

Il liquido etereo in cui l'acido cerebrico s'è depositato, ritiene disciolto una sostanza viscosa, che è dell'acido Oleofosforico, spesso mescolato a della soda.

Per preparare quest'acido, si tratta con un acido il residuo lasciato dall'etere dopo l'evaporazione, onde estrarne la soda, poi si tratta con alcool bollente, il quale raffreddandosi lascia depositare l'acido oleofosforico impuro, che si sbarazza dalla oleina e dalla colesterina trattandolo coll'etere e l'alcool freddo, nei quali è meno solubile di questi principj. Tuttavia non s'è mai giunti ad ottenerlo perfettamente

puro e contiene sempre dell'acido cerebrico, della colesterina e della oleina cerebrale (cerebroleina).

È ordinariamente giallo, oleoso, viscoso insolubile nell'acqua fredda, si gonfia come una mucillaggine nell'acqua bollente, è insolubile nelle alcool freddo e solubile nell'alcool bollente, come pure nell'etere.

Forma cogli alcali delle combinazioni saponose, intieramente simili alle sostanze che estraggonsi direttamente dal cervello per mezzo dell'etere. Bruciato nell'aria lascia un carbone reso acidissimo dall'acido fosforico.

La proprietà più rimarchevole dell'acido Oleofosforico è, che mantenendolo qualche tempo in ebullizione nell'acqua o nell'alcool, si decompone in un olio limpido, in cerebroleina ed in acido fosforico, che si scioglie.

L'acido Oleofosforico contiene circa 2 p. °/₀ di fosforo. Le basi lo trasformano in acido oleico, acido fosforico e glicerina.

**Cerebroleina.**

La Cerebroleina, che si separa coll'ebullizione dell'acido oleofosforico nell'acqua, è purificata dall'alcool freddo che lascia l'acido cerebrico e la colesterina. Colla evaporazione dell'alcool, essa resta allo stato puro. È liquida, grassa al tatto e gialla. Brucia con fiamma bianca e luminosa, senza lasciar residuo carbonoso. Sotto il rapporto della composizione, è identica alla oleina del grasso umano. Contiene infatti

| | |
|---|---|
| Carbono | 79,5 |
| Idrogeno | 11,9 |
| Ossigeno | 8,6 |

La colesterina del cervello è identica per le sue proprietà e per la sua composizione alla colesterina della bile e del torlo delle uova. Si ottiene, facendo bollire l'estratto etereo del cervello in una soluzione alcoolica di potassa, e filtrando il liquido. Col raffreddamento dell'alcool, se ne separa un miscuglio di colesterina, di fosfato di calce e di cerebroleina, da cui si può estrarre coll'etere tutta la colesterina, la quale si deposita allo stato cristallino coll'evaporazione della soluzione.

## *Sostanza Muscolare*

I muscoli costituiscono ciò che volgarmente si chiama la carne degli animali, e formano la maggior parte della massa del corpo. Essi sono costituiti essenzialmente di fibrina.

Quando si dissecca la carne muscolare di bove, si ottiene un residuo secco che è circa il 23 p. °/₀ della quantità impiegata. Se si lava precedentemente con acqua, finchè questa non si colorisce più, il residuo non giunge al 17 o al 18 per °/₀, e si compone allora di fibrina e di tessuti insolubili.

Perciò la carne muscolare contiene

| | |
|---|---|
| Acqua | 77 |
| Fibrina | 8 |
| Principj solubili | 5 |
| | 100 |

La fibrina ottenuta colle ripetute lavature della carne muscolare coll'acqua pura, cede all'alcool ed all'etere una piccola quantità di sostanze grasse.

Chevreul ha fatto l'analisi dei principj solubili della carne muscolare, facendo bollire nell'acqua per cinque ore continue 500 grammi di carne privata d'ossa, di tendini e di grasso, avendo cura di aggiungere dell'acqua a misura che questa si evaporava. In tal modo egli è giunto ai seguenti resultati.

| | |
|---|---|
| Acqua . . . . . | 984,070 |
| Sostanze organiche fisse disseccate a 20° nel vuoto. . . . . | 12,700 |
| Soda . . . . . | 2,900 |
| Potassa . . . . . | |
| Acidi Solforico e Fosforico . . | |
| Cloro. . . . . | |
| Fosfato di magnesia . . . . | 0,230 |
| « di calce. . . . . | 0,100 |
| | 1000,000 |

È chiaro che questa è presso a poco la composizione del brodo ordinario, esso contiene però ordinariamente una certa quantità di grasso.

Digitized by Google

Facendo cuocere la carne in un alambicco, Chevreul ha osservato che se ne volatilizzavano alcune sostanze, come l'ammoniaca, un prodotto solforato, un principio dotato dell'odore della carne, un'altro principio dotato dell'odore dell'ambra, e delle tracce di un' acido simile all'acido acetico. Il brodo della carne contiene una sostanza particolare, scoperta da Chevreul, e da lui chiamata

**Creatina.**

Questa sostanza si ottiene trattando coll'alcool l'estratto acquoso di carne disseccato nel vuoto. Essa cristallizza colla concentrazione della soluzione in prismi diritti rettangolari; la sua densità è di 1,35. Col riscaldamento decrepita, perde dell'acqua, si fonde senza scolorarsi, poi si decompone dando dei prodotti ammoniacali. Cento parti d'acqua a 16° disciolgono 1,204 di Creatina, 100 parti d'alcool a 0,81 non ne disciolgono che 0;05 a 15°. Gli acidi minerali la sciolgono anch'essi.

La carne muscolare fresca è dotata di reazione acida, dovuta alla presenza dell'acido lattico o almeno di un acido organico. Evaporando il liquido ottenuto colla espressione della carne fresca, dopo averne separato le sostanze coagulate, e riprendendolo con alcool a 0,83, si ottiene una soluzione che evaporata lascia un residuo estrattivo mescolato a dei cristalli di sal marino e dotato di reazione acida. Dopo l'incinerazio- questo residuo è alcalino, il che prova che l'acido in questione è di natura organica.

Per isolarlo, si mescola la soluzione alcoolica con una soluzione di acido tartrico nell'alcool, fintanto che non si forma più alcun precipitato di tartrati acidi alcalini e di tartrato di calce: restano disciolti nell' alcool dell' acido cloridrico dell'acido tartrico ed un'altro acido vegetabile. Si fa digerire questa soluzione con del carbonato di piombo polverizzato, si filtra e si evapora. Si scioglie il residuo nell'acqua e si libera la soluzione dall'eccesso di piombo con idrogeno solforato, quindi si scolorisce col carbone animale. Coll'evaporazione, la soluzione filtrata fornisce un'estratto siropposo, che possiede tutte le proprietà dell'acido lattico, ma è mescolato ad un po' di sostanza animale estrattiva. I sali che riscontransi nella carne muscolare sono molto numerosi e sono gli stessi di quelli del sangue e degli altri prodotti dell'economia Le sostanze estrattive della carne possono dividersi in sostanze solubili ed insolubili nell'alcool ordinario.

L'estratto alcoolico della carne fu distinto da Thenard col nome di *Osmazoma*. Esso contiene varie sostanze azotate, della creatina e dei lattati.

Le sostanze estrattive insolubili nell' alcool a 0,83 costituiscono una massa bruna opaca, di sapor grato di carne e di reazione alcalina: Berzelius v'ha segnalato una sostanza particolare, a cui ha dato il nome di *Zomidina*; ma essa non ha i caratteri d'una sostanza ben definita e perciò ha poca importanza.

Termineremo questo soggetto esponendo i resultati di due analisi di carne muscolare

| | Berzelius | Braconnot |
|---|---|---|
| Acqua. . . . . | 77,17 | 77,03 |
| Fibrina, Tessuto cellulare, Nervi e Vasi | 17,70 | 18,18 |
| Albumina e Sostanza colorante del sangue. . . . . | 2,20 | 2,70 |
| Estratto alcoolico e Sali. . . . . | 1,05 | 1,15 |
| Fosfato di calce albuminoso . . . | 0,80 | |
| Grasso e perdita . | 1,08 | 0,94 |
| | 100,00 | 100,90 |

## CAPITOLO XII

# Della Putrefazione

I principj immediati organizzabili, sia delle piante che degli animali, vanno soggetti, sotto l'influenza simultanea dell'ossigeno e della umidità, ad una completa decomposizione, che è stata distinta col nome di Putrefazione. Essa differisce dalle fermentazioni, perchè in questo genere di azioni, l'ossigeno si limita a formare un composto capace di determinare col suo semplice contatto un movimento molecolare nella sostanza a spese della quale s'è formato, mentre che nella putrefazione, l'ossigeno interviene durante tutto il corso della reazione, ed ai fenomeni di semplice

fermentazione si aggiungono quelli di ossidazione e di combustione lenta.

Nella putrefazione, gli elementi delle sostanze organiche hanno una continua tendenza a combinarsi nel modo più semplice, e a spandersi in questo stato nell'atmosfera. Da ciò ne segue la disparizione della sostanza che subisce quest'azione, per modo tale che un cadavere abbandonato a se stesso, si riduce ben presto in un residuo di ossami.

Ciascuno conosce i fenomeni che accompagnano la putrefazione delle sostanze animali, la loro fluidificazione e l'odore fetido e insopportabile che ne emana.

I prodotti intermedj della putrefazione, che sono in generale i più fetidi, non sono conosciuti; se ne conoscono soltanto gli estremi, cioè l'acqua, l'acido carbonico e l'ammoniaca, i quali spargendosi nell'atmosfera servono alla nutrizione delle piante.

L'odor fetido de' miasmi che emanano dai corpi animali in putrefazione, è dovuto probabilmente alla presenza del solfo e del fosforo. Si forma inoltre dell'idrogeno solforato e dell'idrogeno fosforato, e a quest' ultimo è dovuta la produzione de'così detti fuochi fatui che osservansi nei cimiteri.

Il fatto della putrefazione, mentre preocupa il volgo dell'idea di distruzione, è agli occhi del sapiente uno dei più ammirevoli fenomeni di trasformazione della materia. Difatto, nulla è più sorprendente che vedere l'organismo animale, sì complicato e perfetto, risolversi in pochi gas invisibili che il vento trasporta, e che serviranno a formare forse l'erba dei prati, i fiori de' giardini o gli alberi delle foreste.

Quando la putrefazione si compie in presenza delle sostanze basiche, accade ordinariamente la formazione di una certa quantità d' acido nitrico, che resta unito alla base. La formazione di quest'acido è dovuta in questo caso all'ossidazione dell' ammoniaca, giacchè si sa, dalle esperienze di Kullmann, che l'ammoniaca può subire siffatta trasformazione, e che facendo passare una corrente di gas ammoniaco su della spugna di platino incandescente, si forma del nitrato d'ammoniaca.

Dietro ciò è facile spiegare l'influenza delle sostanze animali nelle nitriere artificiali e nelle naturali.

Non v'è dubbio che nelle nitriere la presenza delle basi alcaline debba esercitare una influenza particolare sui fenomeni della putrefazione, modificando la natura de'prodotti che formansi.

Vi sono delle circostanze che impediscono la putrefazione. Tali sono p. es. la mancanza d'aria, la temperatura di zero, e la privazione assoluta d'umidità. Infatti sappiamo, che le carni possono essere conservate sotto l' olio, che le preserva dal contatto dell' aria, che sotto il ghiaccio sono stati trovati degli animali antidiluviani allo stato di freschezza; e infine, che la disseccazione completa delle carni è uno dei migliori mezzi di conservarle.

Esistono poi delle sostanze che godono della proprietà d'impedire e di arrestare la putrefazione. Esse hanno ricevuto il nome di *Antisettiche*. Le principali sono le seguenti: gli acidi minerali, un gran numero di sali, fra i quali debbonsi distinguere il cloruro di sodio, i sali d'allumina, di ferro, di rame e di mercurio, le sostanze aromatiche, gli olj empireumatici, il creosoto, l' essenza di trementina e l'alcool.

Tutte queste sostanze agiscono, sia combinandosi alla sostanza animale, formando dei composti stabili, sia impadronendosi della umidità dei tessuti animali e disseccandoli.

FINE.

Digitized by Google

# INDICE

**PREFAZIONE** 3
GENERALITA'
Natura delle sostanze organiche 7
Analisi delle sostanze organiche non azotate 8
Analisi delle sostanze organiche azotate 13
Ricerca dell'equivalente dei corpi organici 16
Modo di formolare la composizione dei corpi organici 22
Dei Radicali composti 24
Degli Acidi organici 27
Delle Basi organiche 28
Influenza dei varj agenti sui corpi organici
Azione del calore 29
Azione dell'ossigeno id.
Combustione lenta 30
Azione dei corpi alogeni id.
Azione degli acidi 32
Azione degli alcali id.
Azione della spugna di platino e del nero di platino 33
Azione dei fermenti id.

**STORIA DEI CORPI ORGANICI**

PARTE I.

*Dei Radicali composti*

CLASSE I.

RADICALI COMPOSTI REALI

CIANOGENO 37
*Stati isomerici del Cianogeno*
Melacianogeno 38
Paracianogeno 39
*Combinazioni del Cianogeno all'ossigeno*
Acido Cianico 39
Acido Fulminico id.
Acido Cianurico id.
*Sali degli acidi Cianico, Fulminico e Cianurico*
Cianati 41
Urea id.



Digitized by Google

Fulminati 42
Cianurati 43
Acidn Idrocianico o Prussico id.
Solfuro di Cianogeno 44
Acido Solfocianidrico id.
Solfocianuri 45
Acido Persolfocianidrico id.
*Prodotti di decomposizione del Solfocianuro d'ammonio*
Melame 45
Ammelide id.
Melamina id.
Ammelina 46
*Combinazioni del Cianogeno coi Corpi alogeni*
Cloruri di Cianogeno id.
Bromuro di Cianogeno id.
Ioduro di Cianogeno 47
Cianuri metallici id.
*Combinazioni doppie del Cianogeno coi metalli*
Ferrocianogeno 48
Ferrocianuri id.
Acido Ferrocianidrico id.
Ferrocianidi id.
Ferricianogeno 49
Acido Ferricianidrico id.
Cobaltocianogeno 50
Platinocianogeno id.
Cromocianogeno id.
MELLONE
Acido Mellonidrico 50
OSSIDO DI CARBONO
Acido Ossalico 51
Ossalati 52
Acido Clorocarbonico 53
*Combinazioni dell'Ossido di carbono coll'amide*
Ossamide 54
Carbamide 55
Acido Ossamico id.
Ossamati id.
*Ossidi di Carbono funzionanti da acidi*
Acido Rodizonico 56
Acido Croconico id.
Acido Mellitico id.
Urile 57
Acido Urico id.
Urati 58
*Derivati dell'acido Urico*
Ossido Zantico o Urico id.
Allantoina id.
Acido Allaniurico 59
Allossane id.
Acido Allossanico id.
Acido Mesossalico 59
Acido Parabanico 60
Acido Ossaiurico id.
Acido Tionurico id.
Acido Micomelinico id.
Uramile id.
Acido Uramilico 61
Allossantina id.
Acido Dialurico id.
Muresside id.
Muressane 62
CACODILE id.
Ossido di Cacodile o Alcarsina 63
Acido Cacodilico o Alcargene id.
Solfuri di Cacodile 64
Ossijoduro e Ossibromuro di Cacodile 65

## CLASSE II.

### RADICALI IPOTETICI

### SEZIONE I.

*Radicali di origine analoga all'Ammonio.*

ETILE 65
Alcool o idrato d'ossido d'etile id.
Etere o ossido d'etile 71
Cloruro d'etile o Etere cloridrico 73
Bromuro d'etile o Etere bromidrico id.
Ioduro d'etile o Etere iodidrico id.
Cianuro d'etile o Etere cianidrico 74
Solfuro d'etile o Etere solfidrico id.
Bisolfuro d'etile id.
Seleniuro d'etile id.
Tellururo d'etile id.
*Sali a base d'ossido d'etile*
Sali neutri 75
Nitrito d' ossido d' etile o Etere nitroso id.
Nitrato d'ossido d'etile o Etere azotico 76
Solfito d'ossido d'etile id.
Silicati d' ossido d' etile o Eteri silicici 77
Borati d' ossido d' etile o Eteri borici id.
Carbonato d'ossido d'etile o Etere carbonico 78
Etere cloro-carbonico id.
Uretane 79
Etere cianico id.

Etere cianurico 79
Etere ossalico id.
Ossametane 80
Sali acidi id.
Solfato acido d'ossido d'etile o Acido Solfovinico 81
Solfovinati 82
Fosfato acido d'ossido d'etile o Acido Fosfovinico id.
Fosfovinati id.
Arseniato acido d'ossido d'etile o Acido Arseniovinico id.
Arseniovinati id.
Ossalato acido d'ossido d'etile o Acido Ossalovinico 83
Ossalovinati id.
Solfocarbonato acido d'ossido d'etile o Acido Zantico id.
Solfidrato di solfuro d'etile o Mercaptano id.

Metile 84
Alcool metilico o Spirito pirolegnoso id.
Etere metilico o ossido di metile 85
Solfuro di metile id.
*Combinazioni del Metile coi corpi alogeni.*
Cloruro di metile o Idroclorato di metilene 86
Ioduro di metile id.
Fluoruro di metile id.
Cianuro di metile id.
*Sali neutri a base d'ossido di Metile.*
Solfato neutro d'ossido di metile 87
Solfometilane id.
Nitrato d'ossido di metile id.
Borati d'ossido di metile 88
Ossalato d'ossido di metile id.
Ossametilane id.
Etere cloro-carbonico metilico id.
*Sali acidi a base d'ossido di Metile.*
Bisolfato d'ossido di metile o Acido Solfometilico 89
Solfometilati id.
Bisolfo-carbonato d'ossido di metile id.
Solfidrato di solfuro di metile id.

Amile id.
Idrato d'ossido di amile, Alcool amilico o Olio di patate 90
Ossido d'amile o Etere amilico id.
Cloruro d'amile id.
Bromuro d'amile id.
Ioduro d'amile id.
Bisolfato d'ossido d'amile o Acido Solfoamilico 91
Idrosolfato di solfuro di amile o Mercaptano amilico id.
*Derivati de'composti dell'amile*
Amilene id.
Paramilene e Metamilene id.
Acido Valerianico o Valerico 92
Valeraldeide o Valerale id.
Valerianati o Valerati 93
Acido Clorovalerisico id.
Acido Clorovalerosico 94
Valerone id.
Valerale id.

Cetile id.
Idrato d'ossido di cetile o Etale id.
Cloruro di Cetile 95
Acido Solfocetilico id.
*Derivati del Cetile*
Cetene
Acido Etalico o Cetilico 96
Etalati id.

Mesitile 97
Ossido di mesitile o Etere mesitilico 98
Cloruro di mesitile id.
Ioduro di mesitile id.
Sali a base d'ossido di mesitile id.
Acido Ipofosfomesitiloso 99
Acido Fosfomesitilico id.
*Derivati del Mesitile*
Mesitilene id.
Aldeide mesitilico id.

Glicerile 100
Idrato d'ossido di glicerile o Glicerina id.
Bisolfato d'ossido di glicerile o Acido Solfoglicerico 101
Solfoglicerati id.
Fosfato acido d'ossido di glicerile o Acido Fosloglicerico id.
*Derivati dei composti del Glicerile*
Acroleina 102
Acido Acrilico id.

SEZIONE II.

*Radicali ipotetici di origine analoga all'Amide*
Acetile 102
Idrato d'ossido di acetile o Aldeide id.
Elaldeide e Metaldeide 103
Combinazioni dell'Aldeide 104

Acido Acetoso o Aldeidico 104
Acido Acetico 105
Acetati 107
Idruro d'acetile o Gas Oleflco 111
Eterole id.
Eterina id.
*Composti e derivati dell'Eterole e del Gas Oleflco*
Solfato doppio d' ossido d'etile e di eterole, o Olio di vino pesante 112
Acido Isetionico 113
Acido Etionico 114
Cloruro di acetile id.
Percloruro di acetile id.
*Derivati dell'azione del cloro sul Percloruro d'acetile*
Etere idroclorico triclorurato 115
Etere idroclorico perclorurato id.
Cloruro di carbono di Faraday id.
Bromuro di acetile id.
Ossicloruro di acetile id.
Cloridrato di cloruro di acetile o Liquore degli Olandesi id.
Bromidrato di bromuro di acetile 116
Idrojo-dato di ioduro di acetile id.
*Derivati dell'Acetile*
Cloraie id.
Idrato di cloraie 117
Cloraie insolubile id.
Acido Cloroacetico 118
Ossicloruro di cloroacetile id.
Bromale
Acetone o Spirito Piroacetico 119
Formile id.
Metilale, o combinazione dell' idrato di ossido di formile coll' ossido di metile 110
Acido Formico 121
Formiati 122
Protocloruro di formile id.
Bicloruro di formile 123
Percloruro di formile o Cloroforme id.
Perbromuro di formile o Bromoforme 124
Perioduro di formile o Iodoforme id.
Clorojodoforme 125
Bromojodoforme id.
Idruro di formile o Gas delle paludi id.
Solfuro di formile o Solfoforme 126
Ossicloruro di formile id.
Benzoile id.
Acido Benzoico id.
Benzoati 127
Idruro di benzoile o Essenza di mandorle amare 128
Acido Formobenzoico 129
Acido Ippurico 129
Cloruro di benzoile 131
Benzamide id.
*Derivati del Benzoile*
Acido Solfobenzoico 132
Acido Nitrobenzoico id.
Acido Bromobenzoico id.
Acidi Clorobenzoici id.
Benzole o Benzina 134
Benzone id.
Cloruro di Benzina 135
Clorobenzide id.
Solfobenzide id.
Acido Iposolfobenzoico id.
Nitrobenzide id.
*Prodotti di decomposizione dell' Idruro di benzoile*
Idrobenzamide 134
Benzidramide 136
Idruro di solfobenzoile id.
Idruro di solfabenzoile id.
Benzimide id.
*Composti isomeri del Benzoile*
Benzile id.
Acido Benzilico id.
Ossido Benzoico 137
Benzoina id.
Cinnamile id.
Idruro di cinnamile o Essenza di cannella id.
Acido Cinnamico 138
Nitrato d'idruro di cinnamile id.
Idroclorato d'idruro di cinnamile id.
*Derivati dei Composti del Cinnamile*
Clorocinose 139
Acido Nitrocinnamico id.
Cinnamene o Cinnamina id.
Cumile 140
Idruro di cumile o Essenza di cumino id.
Acido Cuminico id.
Cuminati 141
Cloruro di cumile o Clorocuminole id.
Bromuro di cumile id.
*Derivati del Cumile*
Cumene id.
Acido Solfocumenico id.
Salicile id.
Idruro di salicile o Acido Idrosalicilico 142
Salicliuri 143
Acido Salicilico id.
Salicilati id.
Cloruro di salicile 144
Bromuro di salicile 145
Nitrosalicide id.
*Derivati del Salicile*
Salicilimide id.

Digitized by Google

Acido Monobromosalicilico 145
Acido Bibromosalicilico 146
Acido Tribromosalicilico id.
Acidi Monoclorosalicilico e Bicloro-rosalicilico id.
Acido Nitrosalicilico o Anilico o Indigotico id.
Acido Picrico o Amaro di Weller id.
Idrato di Fenile 147
Clorosamide id.
Bromosamide id.
Salicilamide 148
*Prodotti dell' azione del bromo sui Salicilati d' ossido di metile e d' ossido d' etile*
Salicilato di metilene monobromato 148
Salicilato di metilene bibromato id.
*Prodotti dell'azione dell'acido nitrico sugli Eteri salicilici*
Anilato d'ossido di metile 149
Anilato d'ossido di etile id.
Acido Melanico id.

## PARTE II.

*Dei Corpi organici che non possono essere riuniti in serie aventi per tipo dei radicali composti.*

## CLASSE I.

DEI PRINCIPJ IMMEDIATI ORGANICI NON ORGANIZZABILI

### SEZIONE I.

*Carburi d' idrogeno naturali e loro Derivati* 151
1.° Genere. *Canfene* 153
Essenza di trementina id.
Acido Terebico 157
Essenza di ginepro id.
Essenza di sabina id.
Essenza di elemi id.
Essenza di limone id.
Essenza di arancio id.
Essenza di persilio id.
Essenza di copahu 158
Essenza di pepe id.
Essenza di cubebe id.
Borneene 158
Valerene id.
Carvene id.
Gaulteriiene id.
*Essenze ossigenate derivanti dagli idrocarburi del genere canfene.*
Essenza di cajeput 159
Borneole o Canfora di Borneo id.
Essenza di camomilla id.
Essenza di tbuja id.
Essenza di basilico id.
Essenza di ramerino id.
Essenza di bergamotta id.
Essenza di sassofrasso id.
Essenza di lauro id.
Ellenina 160
2.° Genere. *Cimene* id.
Canfora id.
*Derivati della Canfora*
Acido Canforico 161
Canforati 162
Acido Canfovinico id.
Acido Canforico anidro id.
Acido Canfamico id.
Canfimide 163
Acido Solfocanforico id.
Acido Canfolico id.
Canfrone id.
Essenza di assenzio 164
Essenza di puleggio id.
Essenza d'anacio id.
*Derivati dell' Essenza d' Anacio*
Anisoina id.
Idruro d' anisile id.
Acido Anisico 165
Anisole id.
Acido Nitranisico id.
Nitro aniside id.
Essenza di finocchio id.
Essenza di targone id.
Essenza d' anacio stellato id.
3.° Genere. *Cedrene* id.
Essenza di cedro concreta 166
4.° Genere. *Timene*
Essenza di timo id.
5.° Genere. *Mentene*
Essenza di menta piperita id.
6.° Genere. *Oleenene* 167
Essenza di rose id.
Essenza di ruta id.
7. Genere. *Agliene* id.
Essenze d'aglio e di cipolla. id.
Solfuro d' agliene id.
8.° Genere. *Carburo d'idrogeno anomalo* 168
Caoutchouc o gomma elastica. id.

Resine 169
*Resine propriamente dette* 170
*Resine acide* id.
Colofonia 171
Acido Pinico id.
Resina di copahu 172
Coppale id.
Resina anime id.
Resina di Guajaco id.
Mastice 173
Sandracca id.
*Resine neutre*
Resina elemi id.
Sangue di drago id.
Resine del beizuino id.
Resina del balsamo del Tolù 174
Resina di storace id.
*Gommo-resine* 175
*Resine fossili* id.
Succino o Ambra gialla id.
Retinite o Retinasfalto 176
Midletonite id.
Fitelite 177


SEZIONE II.

PRINCIPJ IMMEDIATI ACIDI

ORDINE I.

*Principj immediati Acidi, non Azotati*


1.° Genere *Acidi della natura degli olj volatili* 177
Acido Eugenico o Cariofillico id.
Acido Gaulterico id.
2.° Genere. *Acidi Grassi, loro composti e loro derivati* 178
*Acidi grassi volatili*
Acido Butirrico 179
Butirrati 180
Acidi Caproico e Caprico id.
Butirrina id.
Acido Ircico 181
Ircina id.
Acido Focenico e Delfinico id.
Focenina id.
Acido Cevadico id.
Acido Veratrico id.
Acido Crotonico id.
*Acidi grassi fissi*
Acido Margarico
Margarati id.
Margarina id.
Margaramide id.
Acido Stearico 183
Stearati id.
Stearina id.
Margarone 184
Acido Suberico id.
Suberati 185
Acido Succinico id.
Succinati id.
Succinamide 186
Bisuccinamide id.
Acido Oleico id.
Oleati id.
Oleina id.
Acido Sebacico 187
Acido Elaidico id.
Elaidina id.
Acido Pimelico 188
Acido Adipico id.
Acido Lipico id.
Acido Metoleico id.
Acido Idroleico id.
Oleene id.
Elaene id.
Acido Coccinico o Cocostearico id.
Acido Miristico 189
Miristina id.
Acido Palmitico id.
Acido Laurostearico id.
Laurostearina id.
Acido Oenantico id.
Oenantati 190
Etere Oenantico id.
Acido Margaritico id.
Acido Ricinico id.
Acido Benico 191
Acido Moringico id.
*Miscugli naturali dei sali che gli acidi grassi formano coll'ossido di glicerile*
*Olj grassi non essiccativi.*
Olio d'oliva 193
Olio di mandorle id.
Olio di ricino id.
Olio di ben id.
Olio di felce id.
Olio di uova id.
Olio di alloro id.
*Olj grassi essiccativi*
Olio di noce id.
Olio di canapa id.
Olio di papavero id.
Olio di colza id.
Olio di rapa id.
Olio di croton id.


Digitized by Google

Olio di calapuzia 194
Olio di pesce id.
Olio di fegato di merluzzo id.
*Grassi solidi*
Burro di caccao id.
Burro di cocco id.
Burro o Olio di palma id.
Burro o Olio di noce moscata id.
Sevo id.
Burro id.
Assugna id.
Olio di marsolno id.
3.° Genere. *Principj immediati acidi non grassi*
Acido Meconico id.
Meconati 195
*Derivati dell'acido Meconico*
Acido Comenico 196
Acido Piromeconico id.
Acido Tannico id.
Tannati 198
*Derivati dell' acido Tannico*
Acido Gallico id.
Gallati 199
Acido Pirogallico id.
Acido Metagallico id.
Acido Ellagico id.
Acido Citrico 200
Citrati id.
*Derivati dell' acido Citrico*
Acido Aconitico 201
Acido Itaconico 202
Acido Citraconico o Citrilico id.
Acido Tartrico id.
Tartrati 203
Emetici dell' acido tartrico 205
*Derivati dell'acido Tartrico.*
Acido Tartratico 206
Acido Tartrelico id.
Acido Tartrico anidro id.
Acido Pirotartrico liquido o Piroracemico 207
Acido Pirotartrico solido id.
Acido Paratartrico, Racemico o Uvico 208
Paratartrati id.
Acido Tartramico 200
Acido Malico id.
Malati id.
*Derivati dell' acido Malico*
Acido Maleico 201
Maleati id.
Acido Fumarico id.
Fumarati 211
Fumaramide id.
Acido Chinico id.
Chinati 211
Chinoide 212
Acido Igasurico o Strienico id.
Acido Chelidonico id.
Acido Fungico id.
Acido Cramerico id.
Acido Caincico id.
Acido Morico id.
Acido Solanico id.
Acido Tabacico id.
Acido Angelico 213
Acido Lecanorico id.
Acido Cetrarico id.
Acido Lichesterico id.

ORDINE II.

*Principj immediati acidi azotati.*

Acido Mironico 213
*Derivati dell' acido Mironico*
Essenza di senapa nera 214
Sinapolina id.
Tiosinamina 215
Sinamina id.

SEZIONE III.

*Principj immediati basici*

*Alcaloidi non ossigenati.*
Conina o Cicutina 217
Nicotina 218
2.° *Alcaloidi ossigenati*
Chinina 219
Sali di chinina id.
Cinconina 220
*Derivati della Chinina e della Cinconina*
Chinoleina id.
Chinoidina 221
Morfina id.
Sali di morfina 222
Codeina id.
Narcotina 223
Tebaina o Paramorfina id.
Pseudomorfina id.
Narceina 225
*Derivati della Narcotina*
Acido Opianico 224
Acido Emipinico 225
Acido Opiano solforoso id.
Acido Opiano solfidrico 226
Opiamone id.
Colarnina id.
Cheleritrina 227

Chelidonina 227
Stricnina id.
Sali di stricnina 228
Acido Stricnico id.
Brucina id.
Giusquiamina 229
Daturina id.
Atropina 230
Solanina id.
Emetina 231
Caffeina o Teina id.
Veratrina 232
Sabadillina id.
Colchicina 233
Gervina id.
Delfina id.
Aconitina id.
Piperina o Piperino 233
Menispermina e Paramenispermina 234
Glaucina id.
Coridallina id.
Dafnina id.
Fumarina id.
Sanguinarina id.
Crotonina id.
Euforbina id.
Asarina id.
Convolvulina id.
Curarina 235
Armalina id.
Limonina id.
Pelosina id.
Teobromina id.

## SEZIONE IV.

### PRINCIPJ IMMEDIATI NEUTRI.

### ORDINE I.

*Principj immediati neutri non azotati.*

GENERE 1.° *Principj immediati neutri di natura grassa*
Colesterina 235
Acido Colesterico 236
Ambreina id.
Acido Ambreico id.
Castorina id.
Cera 237
Cera delle api id.
Miricina id.
Ceraina e Cerina 238
Cera di myrica 238
Cera della China 239
Cera d'ocuba id.
Cera di bicuiba id.
Cera di carnuaba id.
Cera della canna da zucchero id.
Cera del Giappone 240
GENERE 2.° *Principj immediati neutri cristallizzabili*
Zucchero id.
Zucchero di canna id.
Combinazioni dello zucchero di canna colle basi 242
Zucchero d'uva id.
Combinazioni dello zucchero d'uva 244
*Derivati dello zucchero d'uva*
Acido Sollosaccarico 244
Acido Brucico id.
Acido Melassico id.
*Derivati dello zucchero di canna*
Saccumina 245
Acido Succumico id.
*Prodotti dell'azione del calore sugli zuccheri di canna e d'uva*
Caramele id.
Matacetone 246
Acido Saccarico id.
Zucchero di latte o Lattina id.
Acido Mucico 247
Mucati 248
Acido Mucico modificato id.
Acido Piromucico id.
Zucchero di segale cornuta 248
Zucchero insipido id.
Zucchero incristallizzabile 249
*Azione dei fermenti sullo Zucchero*
Fermentazione viscosa id.
Fermentazione lattica 250
Acido Lattico id.
Lattati 251
Acido Lattico anidro id.
Acido Lattamico id.
Lattide id.
Lattamide 252
Lattone id.
Fermentazione butirrica id.
Mannite 253
Liquirizzina 254
Salicina id.
*Derivati della Salicina*
Saligenina 255
Saliretina 256
Elicina 257

Digitized by Google

Acido Anilotico id.
Florizzina 258
*Derivati della Florizzina* 659
Floretina id.
Florizzeina id.
Acido Nitro-floretico 259
*Principj cristallini dei Licheni che somministrano l'oricello e il tornasole, e loro derivati*
Lecanorina id.
Orcina 260
Orceina id.
Variolarina 261
Eritroleina 266
Eritrolimmina id.
Azzolimmina id.
Populina 263
Santonina id.
Absintina id.
Genzianina 264
Olivile id.
Olivina o Olivite 265
Meconina id.
Picrotossina o Menispermina id.
Calumbina 266
Esculina id.
Esperidina id.
Dafnina 267
Zantopicrina id.
Smilacina id.
Fillirina id.
Liriodendrina id.
Picrolichenina id.
Iliicina id.
Smilacina id.
Elaterina id.
Lactucina id.
Piombagina 261
Ciclamina id.
Imperatorina 268
Frassinina id.
Quassina id.
Genere 3.° *Principj neutri incristallizzabili*
Gomma id.
Arabina id.
Mucilaggine id.
Bassorina 269
Cerasina id.
Pectina id.
Acido Pectico id.
*Principj estrattivi*
Ergotina 270
Catartina id.
Colocintina id.
Iuglandina id.
Genere 4.° *Sostanze coloranti non azotate.*
Clorofilla 272
Sostanze coloranti della robbia
Ematina o Ematossilina 274
Cartamina id.
Bresilina id.
Santalina 274
Ancusina id.
Curcumina 275
Reina o Rabarbarina id.
Quercitrino id.
Policroite o Giallo di Zafferano 276

ORDINE II.

*Principj neutri azotati.*

Genere 1.° *Principj neutri azotati cristallizzabili*
Amigdalina 276
Acido Amigdalico 277
Asparagina id.
Acido Aspartico 278
Genere 2.° *Sostanze coloranti azotate*
Indaco 279
*Derivati dell' Indaco*
Acido Solfo-indigotico 281
Acido Solfo-purpurico 282
Isatina id.
Acido Isatico id.
Isatide 283
Acido Anilico o Indigotico id.
Acido Picrico o Nitropicrico id.
Acido Crisanilico 284
Acido Antranilico id.
Anilina 284
Composti salini dell' anilina 385
Clorisatina id.
Biclorisatina 286
Clorisatide id.
Biclorisatide id.
Cloranile id.
Acido Cloro-fenusico id.

## CLASSE II.

PRINCIPJ ORGANIZZABILI IMMEDIATI

SEZIONE I.

*Principj organizzabili non azotati*
Fecola o Amido 287



Digitized by Google

*Derivati dell'Amido*
Destrina 290
Xiloidina 292
*Sostanze legnose*
Cellulosa id.
Piroxilina 293
Lignina o Legnoso propriamente detto id.
Acido Solfolignico 294
*Prodotti della decomposizione naturale delle sostanze legnose*
Acido Ulmico 296
Acido Crenico id.
Acido Apocrenico id.
Carbon fossile id.
Bitume o Catrame minerale 297
Asfalto o Pece minerale, Pece di Giudea id.
Nafta o Petroleo id.
Idrialina 298
Ozokerite o Cera fossile id.
Tekoretina e Filloretina id.
Scheirerite 299
Branchite id.
*Prodotti della distillazione secca del legno.*
Lignone 300
Xilite id.
Acido Xilitico id.
Mesite di Reichemibac id.
Creosoto 301
Picamaro 302
Paraffina id.
Euplone 302
Pittagallo 303
*Prodotti della distillazione secca del carbon fossile.*
Naftalina 304
*Prodotti dell'azione del cloro e del bromo sulla Naftalina.*
Sotto cloruro id.
Cloruro id.
Clonaftase id.
Clonaftese id.
Cloridrato di clonaftose 305
Clonaftise 305
Clonaftalase id.
Clonaftalise id.
Bronaftase id.
Bronaftese 306
Bronaftise id.
Bronaftose id.
*Prodotti dell'azione dell'acido solforico concentrato sulla Naftalina.*
Acido Iposolfonaftalico id.
Acido Iposolfonaftico id.
*Prodotti dell'azione dell'acido solforico anidro sulla Naftalina.*
Acido Iposolfo glutinico 307
Solfonaftalina e Solfonoftalide id.
*Prodotti della decomposizione della Naftalina coll'acido nitrico.*
Nitronaftalase id.
Nitroftalese id.
Naftalase 308
Nitronaftaliso id.
Nitronaftale id.
*Prodotti dell'azione della potassa sui composti azotati della Naftalina.*
Acido Nitronaftalesico id.
Acido Nitranaftalisico id.
*Prodotti dell'azione dell'acido nitrico, sui composti clorurati di Naftalina.*
Acido Naftalico o Ftalico 309
Paranaftalina id.
Acido Carbolico o Fenico id.
Carbolati o Fenati 310
*Prodotti dell'azione del cloro e del bromo sull'acido Carbolico* id.
*Prodotti dell'azione dell'acido nitrico sull'olio del catrame di carbon fossile.*
Acido Nitro fenisico id.
Acido Nitrofenesico id.
Acidi Brunolico e Rosolico id.
*Alcaloidi contenuti nell'olio del catrame del carbon fossile.*
Chianole 311
Cloranile 312
Leucole id.

## SEZIONE II.

### *Principj organizzabili azotati.*

*Principj immediati organizzabili comuni ai due regni organici.*
Albumina 312
Fibrina 314
Caseina 315
Proteina 316
Acido Xantoproteico 317
Leucina, Protide, Eritropide id.
*Principj immediati organizzabili proprj alle sole piante.*
Glajadina 318
Amandina id.
Emulsina o Sinaptasi 319
Diastasi id.
Lievito di birra o Fermento id.

Digitized by Google

*Principj organizzabili azotati proprj ai soli animali*
Vitellina 320
Gelatina id.
Cloruro di gelatina 322
Zucchero di gelatina 323
Acido Nitrosaccarico di Braconnot id.
Condrina id.
Membrana media delle arterie 324
Sostanza cornea membranosa id.
Sostanza cornea compatta id.
Penne 325
Prodotti della distillazione delle sostanze animali id.

## PARTE III.

### *Dei fenomeni chimici che si operano nel seno degli esseri viventi.*

CAPITOLO 1.° *Formazione e nutrizione delle piante* 327
Assimilazione del carbono 328
Assimilazione dell' idrogeno 330
Assimilazione dell' azoto id.
Principj inorganici delle piante 332
CAPITOLO 2.° *Fenomeni di combustione nelle piante* 333
CAPITOLO 3.° *Nutrizione degli animali* 334
CAPITOLO 4.° *Respirazione animale e calore animale* 335
CAPITOLO 5.° *Rapporti tra la nutrizione vegetabile e la respirazione animale* 339
CAPITOLO 6.° *Del Sangue* 340
Globuli 342
Globulina 343
Ematosina o Sostanza colorante del sangue 343
Siero del sangue 345
CAPITOLO 7.° *Dell'Orina* 347
Calcoli orinari 349
CAPITOLO 8.° *Della Bile* 350
Acido Coleico 351
Coleati 352
*Prodotti di decomposizione dell'acido Coleico*
Acido Cololdico 353
Disiisina id.
Taurina id.
Acido Colinico o Colico 354
Acido Colico di Gmelin id.
Sostanza colorante della bile 355
Concrezioni biliari id.
CAPITOLO 9.° *Della Digestione e dei suoi prodotti* 355
Saliva 356
Ptialina id.
Sugo gastrico 357
Pepsina o gasterase id.
Sugo pancreatico 358
Fenomeni chimici della digestione id.
Chilo e linfa 359
CAPITOLO 10.° *Escrementi* 360
Concrezioni intestinali 361
Acido Litofellico id.
Gas intestinali id.
CAPITOLO 11.° *Altri prodotti dell'organismo animale* 362
Latte id.
Uova 363
Ossa 364
Denti id.
Sostanza cerebrale o Nervosa 365
Acido Cerebrico id.
Acido Oleofosforico id.
Cerebroleina 366
Sostanza muscolare id.
Creatina 367
CAPITOLO 12.° *Putrefazione* id.

56ª 812

Digitized by Google

Digitized by Google

| | ERRORI | | | CORREZIONI |
|---|---|---|---|---|
| pag. 20 | col. 1. | verso | 13. colla maggier | colla maggior |
| id. | id. | v. | 16. che ha subito | che ha subìto |
| 23 | col. 2. | v. | 35. della canfora da | della canfora, dà |
| 106 | col. 2. | v. | 32. Le separazione | La separazione |
| 128 | col. 1. | v. | 47. $C^{14}H^{5}O;^{2}H=BzH$ | $H,C^{14}H^{5}O^{2}=HBz$ |
| 141 | col. 2. | v. | 45. della benzolle | del benzolle |
| 154 | col. 2. | v. | 31. quello della essenza | quella della essenza |
| 155 | | v. | 18. $C^{15}H^{12}O^{2}H^{2}$ | $C^{15}H,^{12}O^{2}—H^{2}$ |
| 161 | col. 1. | v. | 29. Que separazione | Questa separazione |
| id. | col. 5. | v. | 35. ossidaziane | ossidazione |
| 162 | col. 2. | v. | 47. Acido Camfamico | Acido Canfamico |
| 166 | col. 2. | v. | 12. $C^{20}H^{15}O^{2}$ | $C^{20}H^{16}O^{2}$ |
| id. | id. | v. | 24. più posante | più pesante |
| 170 | col. 1. | v. | 7. la formola $C^{10}H^{16}O^{2}$ | $C^{10}H^{14}O^{2}$ |
| 184 | col. 1. | v. | 37. Stoarati di piombo | Stearati di piombo |
| 192 | col. 2. | v. | 8. fatte bollire con del grassi e degli olj | fatte bollire con dei grassi o degli olj |
| 270 | col. 2. | v. | 1. Principi estrattivi | Principj estrattivi |
| 287 | nel titolo | | Classe terza | Classe seconda |
| 331 | col. 1. | v. | 26. questo principio dell' ammoniaca | questo principio dall' ammoniaca |
| id. | col. 2. | v. | 7. soluzione di solfato di ferro e di ammoniaca ottenuto dallo sterco di cavallo | soluzione di solfato di ferro e di sterco di cavallo |
| 358 | col. 1. | v. | 47. ma contie | ma contiene |

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google